

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra materiálového inženýrství



## Bakalářská práce

Vliv stárnutí na mechanické vlastnosti polyuretanu

Effect of ageing on mechanical properties of polyurethane

Vedoucí práce: prof. RNDr. Pavel Košťál, Ph.D.

## Zadání bakalářské práce

Student:

**Jaromír Burda**

Studijní program:

B3923 Materiálové inženýrství

Studijní obor:

3911R036 Progresivní technické materiály

Téma:

Vliv stárnutí na mechanické vlastnosti polyuretanu  
Effect of ageing on mechanical properties of polyurethane

Jazyk vypracování:

čeština

Zásady pro vypracování:

- Literární řešerše studované problematiky
- Základní zkoušky mechanických vlastností polymerních materiálů
- Experimentální materiál, vyhodnocení výsledků provedených mechanických zkoušek
- Analýza získaných výsledků
- Závěry

Seznam doporučené odborné literatury:

SZYCHER, M. Szycher's handbook of polyurethanes. Second Edition. Broken Sound Parkway NW: Taylor & Francis Group, 2012. ISBN 13: 978-1-4398-6313-8.

DUCHÁČEK, V. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.

MLEZIVA, J. a ŠŇUPÁREK, J. Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **prof. RNDr. Pavol Košťál, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2017

Datum odevzdání: 30.04.2018

prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.  
vedoucí katedry



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.  
děkanka fakulty

# Zásady pro vypracování bakalářské práce

## I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

## II.

### Uspořádání bakalářské práce:

- |  |                              |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list                              | 6. Obsah BP                  |
| 2. Originál zadání BP                        | 7. Textová část BP           |
| 3. Zásady pro vypracování BP                 | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení     | 9. Přílohy                   |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |                              |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP. („Zásady pro vypracování bakalářské práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP. V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

### III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*  
*Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství*  
*Katedra .....*

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

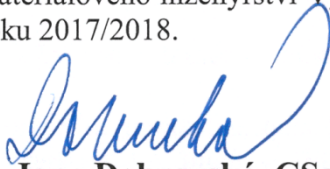
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

### IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2017/2018.

Ostrava 13. 11. 2017

  
**Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.**  
děkanka fakulty metalurgie a materiálového inženýrství  
VŠB-TU Ostrava



# PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

**Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.**

V Ostravě 23.4.2018

Jaromír Burda  
.....  
podpis (jméno a příjmení studenta)

## Abstrakt

V této bakalářské práci je v úvodu zmíněn obecný popis polymerních materiálů, jejich rozdělení a výroba. V další části se práce zabývá popisem polyuretanů, jejich rozdělením, výrobou, použitím v průmyslu a stručným popisem chemických, mechanických a fyzikálních vlastností. Na toto téma navazuje popis několika druhů degradací u polymerních materiálů. Následující kapitola obsahuje popis experimentálních metod a popis použitých přístrojů k měření dopadu stárnutí na mechanické vlastnosti polyuretanu. Experimentální část se věnuje popisu vzorků, podmínkám stárnutí, za kterých byl daný experiment prováděn a následné měření mechanických vlastností zdegradovaných vzorků polyuretanu na přístroji DMA Q800. Celkové shrnutí experimentu a výsledky jsou popsány v závěru práce.

Klíčová slova: polymer, rozdělení polymerů, plast, polyuretan, viskoelastické vlastnosti, mechanické vlastnosti, DMA.

## Abstract

This bachelor thesis mentions general description of polymeric materials, their distribution and production. The next part of the thesis is focused on description of polyurethanes, their distribution, production, use in industry and briefly described their chemical, mechanical and physical properties. This topic is followed by description of several types of degradation in polymeric materials. The following chapter contains description of experimental methods and description of the instruments used to measure the impact of aging on the mechanical properties of polyurethanes. Experimental part is focused on description of samples, aging conditions under which the experiment was performed and subsequent measurement of mechanical properties aged samples of polyurethanes on the instrument DMA Q800. The overall summary of the experiment and results are described in the conclusion of this thesis.

Key words: polymer, distribution of polymers, plastic, polyurethanes, viscoelastic properties, mechanical properties, DMA.

## Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce prof. RNDr. Pavlovi Košťialovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a vstřícnost. Dále patří poděkování Ing. Petře Váňové, Ph.D., za odborné rady a všechen věnovaný čas.

Velké díky patří také společnosti Continental Automotive Czech republic s.r.o., která mi umožnila podílet se na velice zajímavém projektu, při kterém jsem získal řadu zkušeností.

# Obsah

<b>1</b>	<b>Polymery.....</b>	<b>4</b>
1.1	Struktura polymerů.....	4
1.2	Fázový stav.....	5
1.3	Syntéza polymerů .....	7
1.3.1	Polymerace.....	7
1.3.2	Polyadice .....	8
1.3.3	Polykondenzace.....	8
<b>2</b>	<b>Polyuretany .....</b>	<b>8</b>
2.1	Výroba.....	9
2.1.1	Výchozí suroviny .....	9
2.2	Chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti.....	10
2.3	Využití výrobků v průmyslu .....	11
2.3.1	Elastomery .....	12
2.3.2	Lepidla.....	13
<b>3</b>	<b>Degradace polymerů.....</b>	<b>14</b>
3.1	Odolnost vůči povětrnostním vlivům .....	14
3.2	Odolnost vůči kyslíku .....	15
3.3	Odolnost vůči ozonu.....	15
3.4	Odolnost vůči záření.....	15
3.5	Odolnost vůči zvýšeným teplotám .....	15
<b>4</b>	<b>Experimentální metody .....</b>	<b>16</b>
4.1	Dynamicko-mechanická analýza – teoretická východiska .....	16
4.2	Nucené harmonické kmity .....	17
4.3	Přístroj DMA Q800 .....	19
4.4	Tahová zkouška.....	21
4.5	Trhací stroj .....	22
<b>5</b>	<b>Experimentální měření .....</b>	<b>22</b>
5.1	Materiál .....	22
5.2	Popis měření .....	22
5.3	Výsledky a diskuze .....	23



5.3.1	Křivky elastického modulu, viskózního modulu a $\tan \delta$ .....	23
5.3.2	Vliv stárnutí na teplotu skelného přechodu.....	32
5.3.3	Vliv stárnutí na mechanické vlastnosti .....	33
<b>6</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>36</b>
<b>7</b>	<b>Citovaná literatura.....</b>	<b>38</b>
<b>8</b>	<b>Přílohy.....</b>	<b>40</b>

# Úvod

Již od pradávna se setkáváme s rozvojem a využitím různých materiálů, které nám pomáhají neustále zlepšovat náš každodenní život. Člověk se naučil pracovat už v době pravěku s přírodním materiálem, když ho začal používat k výrobě prvních primitivních loveckých nástrojů. S postupem času a přibývajícími vědomostmi o přírodě kolem nás se člověk naučil pracovat nejen s přírodními a progresivnějšími materiály, jako byly např. bronz, železo, kaučuk, ale i s materiály, které v přírodě nenajdeme, tzv. syntetické materiály.

V současné době jsou polymerní materiály jedny z nejpoužívanějších na celém světě, protože disponují celou řadou výhod. Náklady na výrobu polymerů jsou nízké díky relativně levným a dostupným surovinám. Polymery dominují výbornými chemickými a mechanickými vlastnostmi, a proto nahrazují velké množství kovových, keramických i skleněných materiálů. Největší užití mají tyto materiály v potravinářském (obalové výrobky), elektrotechnickém a automobilovém průmyslu.

Polyuretany poprvé syntetizoval německý profesor Otto Bayer v roce 1937. Jeho objev byl jedním z hlavních průlomů v chemii polymerů. O pár let později začal tento syntetický materiál nacházet využití v průmyslu. Ve stavu tuhých pěn je používán zejména v automobilovém průmyslu a spotřebičích jako izolant, v pevném stavu jako adheziva a elastomery v medicíně či nábytkářství.

Hlavním cílem této bakalářské práce je porozumění chemickému složení, rozdělení a popis mechanických a fyzikálních vlastností polymerních materiálů obecně, zvláště polyuretanů. V praktické části budou změřeny a popsány viskoelastické změny při tepelném stárnutí polyuretanového materiálu a následně bude provedeno srovnání viskoelastických vlastností před a po stárnutí tohoto materiálu spolu s teplotami skelného přechodu.

Mezi zásady pro vypracování této bakalářské práce patří zpracování literární rešerše studované problematiky, popis a provedení základních zkoušek mechanických vlastností polymerních materiálů, popis experimentálního materiálu a následné vyhodnocení výsledků provedených mechanických zkoušek, analýza získaných výsledků a závěr.

# 1 Polymery

Polymery lze charakterizovat jako chemické látky, které obsahují v rozsáhlé molekule (makromolekule) atomy uhlíky, kyslíku, vodíku a případně atomy dusíku, chlóru, fosforu a jiných prvků. Pokud z těchto atomů bude složena pouze jedna makromolekula, bude se jednat o tzv. monomer. V případě spojení monomerů do makromolekulárního řetězce za pomoci polymerace vzniká polymer. Synonymem ke slovu polymer je také makromolekulární látka, protože se jejich relativní molekulová hmotnost pohybuje v řádech desítek tisíc až miliónů. V polymerní matici jsou atomy přitahovány nejčastěji pomocí kovalentní vazby, která je založena na sdílení elektronů mezi dvěma atomy. Vyskytuje se také vazba vodíková a Van der Waalsovy síly. Polymery rozdělujeme na elastomery a plasty [1], [2].

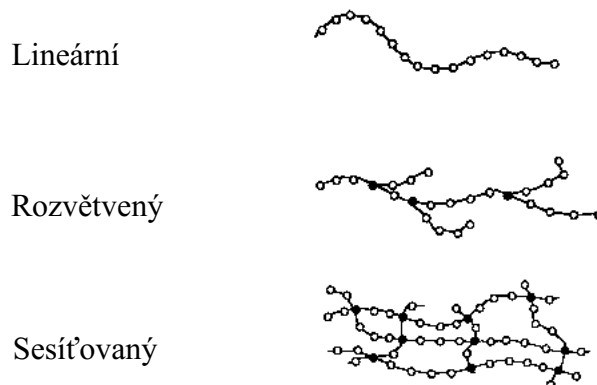
Plasty jsou charakteristické tím, že se při zvýšené teplotě stávají plastickými a tvarovatelnými. Vyskytují se zde dvě skupiny, a to jsou reaktoplasty a termoplasty. Pokud lze převést plast do stavu taveniny nebo viskózního toku a ochlazením nechat ztuhnout a je-li tento proces opakovatelný, hovoříme o termoplastech. Této schopnosti termoplastů se využívá při recyklaci. Pokud ovšem tato změna ze stavu taveniny do tuhého stavu provést nelze, pak se jedná o reaktoplasty [1], [3].

Elastomer je druh polymerního materiálu, který se vyznačuje elastickými vlastnostmi. Po zatížení malou silou se elastomer deformuje prodloužením, ale po odtížení se vrátí do původního stavu – hovoříme zde o vratné deformaci. Do této skupiny patří polymery na bázi kaučuků (gumy) [1], [3].

## 1.1 Struktura polymerů

Při vzniku makromolekulárních látek dochází ke spojování monomerů do makromolekulárních řetězců. Makromolekulární řetězce však mohou růst do různých tvarů. Makromolekuly mohou zaujímat tvar lineární, rozvětvený, prostorově síťovaný, jak je zobrazeno na obrázku 1. Aby mohl vzniknout lineární tvar, je potřeba, aby výchozí monomery měly v molekule nejméně dvě funkční skupiny zúčastňující se polyreakce. Tyto polymery jsou rozpustné a tavitelné. Rozvětvené řetězce vznikají podobně jako lineární řetězce s tím rozdílem, že dojde na hlavním řetězci k vedlejší reakci (např. polymerace etylenu za vysokých tlaků). Další možností vzniku rozvětveného řetězce může být při kopolymeraci, kdy je hlavní řetězec tvořen polymerem typu A, a na něj navázán boční řetězec tvořen polymerem typu B. Polymery s prostorově síťovanými řetězci vznikají buď

sesítováním lineárního nebo rozvětveného polymeru nebo polyreakcí – obsahuje-li jeden z výchozích monomerů v molekule alespoň tři a více reakčních skupin. Tyto polymery jsou však netavitelné a nerozpustné. Při působení rozpouštědel pouze bobtnají [4], [5].



**Obrázek 1.** Rozdělení makromolekulárních řetězců dle [6]

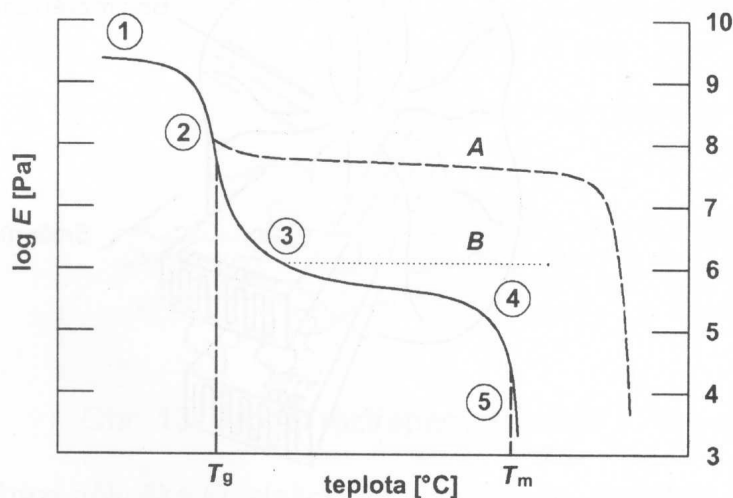
## 1.2 Fázový stav

Polymery se mohou vyskytovat pouze ve stavu kapalném, tuhém i plynném. Vysoký bod varu je zapříčiněn velice vysokou molekulární hmotností makromolekul. Uspořádání v tuhé fázi může být dále rozděleno na stav vysoce uspořádaný krystalický nebo zcela neuspořádaný stav skelný – tzv. amorfní. U polymeru lze považovat za velice zvláštní přechodový stav mezi skelným a kapalným polymerem. Tento přechodový stav se nazývá kaučukovitý. Polymer v tomto stavu lze bez použití větší síly velice snadno deformovat a nenastane pokus o návrat do původního stavu. Pokud dochází k pružně vratným deformacím po vyvolání deformace, hovoříme o stavu plastickém. O tom, ve kterém fázovém stavu a teplotním rozsahu se daný polymer bude nacházet, rozhoduje zejména jeho chemické složení a molekulární hmotnost [1].

U všech polymerů platí rozmezí teplot pro každý fázový stav. U krystalických látek se setkáváme s charakteristickou teplotou tání  $T_m$ , kdy při této teplotě dochází k přechodu z tuhého stavu do stavu kapalného. U amorfních polymerů můžeme pozorovat přechod ze stavu skelného do stavu kaučukovitého charakteristickou teplotu nazývanou jako teplotu skelného přechodu, značeno jako  $T_g$ . Tyto teploty lze zjistit nijak zvlášť složitým experimentem u něhož je výsledkem termomechanická křivka s vyznačenými přechodovými teplota. Změna fázového stavu je silně spojená se změnou mechanických vlastností, tudíž je



vhodné využít např. deformaci v závislosti na teplotě, jak možno vidět na obrázku 2 [1], [4], [5].



**Obrázek 2.** Viskoelastické chování pro lineární amorfní polymery [2]

V grafu je zvýrazněno 5 oblastí. V první oblasti se lineární amorfní polymer nachází ve stavu skelném, kde je pohyb molekul značně omezen v podobě vibrací a rotací pouze v málem rozsahu. Polymer je pevný, křehký a průhledný [2].

Oblast druhá se nazývá skelný přechod, kdy polymer přechází z pevného stavu do stavu kaučukovitého. V této oblasti lze přirovnat chování polymeru k vlastnostem kůže. Modul pružnosti se prudce mění v málem rozsahu teplot. Molekuly se pohybují koordinovaně na velkou vzdálenost [2].

V oblast třetí se začíná modul pružnosti chovat konstantněji. Ovšem v tomto případě je pokles silně závislý na velikosti molární hmotnosti. V případě lineárně tvořeného řetězce bude modul pružnosti konstantně klesat dál, jak je uvedeno na obrázku 2. Pokud by se však jednalo o sesíťovaný polymer, křivka by dále pokračovala oblastí označenou jako B. Křivka A ukazuje změnu modulu pružnosti semikrystalického polymeru [2].

Oblast čtvrtá znázorňuje strmý pokles modulu pružnosti před teplotou tání materiálu. U sesíťovaných polymerů se tato oblast nevyskytuje, protože zůstává v třetí oblasti až do teploty, při kterém se rozkládá [2].

Při dosažení teploty tavení se polymer dostává do páté oblasti, kde se chová jako viskózní kapalina. Dochází k toku jednotlivých molekul a modul pružnosti velmi rychle klesá [2].

## 1.3 Syntéza polymerů

Syntetické polymery vznikají spojením monomerů za pomoci tří základních typů polyreakcí – polymerace, polyadice, polykondenzace [1].

### 1.3.1 Polymerace

Polymerace je chemická reakce, při které dochází k propojení buďto cyklických monomerů nebo molekul, které obsahují alespoň jednu dvojnou vazbu. Produktem této chemické reakce jsou dlouhé řetězce polymerů, které ve velmi krátké době dosahují své konečné délky. Při polymeraci se nemění chemické složení a nevznikají žádné vedlejší produkty. Velikost řetězců a rychlost polymerace silně závisí na rychlosti jednotlivých stádií polymerace – počátek reakce (iniciace), růst řetězců (propagace), zakončení (terminace). Abychom tuto reakci zahájili, je třeba dodat tzv. aktivační energii ve formě záření, tepla nebo aktivující látkou – iniciátorem, a rozpohybovat molekuly tak, aby došlo k jejich srážce. Druhy polymerací rozlišujeme pomocí druhu aktivních částic na radikálovou, iontovou a koordinační [1].

Při radikálové polymeraci dochází k rozpadu molekul na tzv. volné radikály. Iniciátory mohou být např. azo-bis(izobutyronitril) nebo dibenzoylperoxid. Tyto iniciátory umožní zahájit chemickou reakci, která má za úkol roztříštit dva elektrony tvořící chemickou vazbu na fragmenty nepárových elektronů, tedy volných radikálů. V průběhu růstu řetězců vzniká reakční teplo, které je nutno odvádět do chladicího okruhu reaktoru. Radikálová reakce může být vyvolána také teplem nebo zářením (radiací) [1].

V případě iontové polymerace dochází k vytváření polarizovaných seskupení na rostoucích koncích či aktivních centrech. Polarizovaná seskupení poté vtahují molekulu monomeru. Jestliže je atom uhlíku vázaný aktivní vazbou a kladně polarizován, hovoříme o kationtové polymeraci. Pokud je atom uhlíku vázaný aktivní vazbou a záporně polarizován, jedná se o aniontovou polymeraci [1].

V případě radikálové a iontové polymerace vznikají řetězce, které jsou prostorově neuspořádané. Kdežto u koordinační polymerace vzniká polymer s uspořádanými polymerními řetězci. Podstata celého procesu vzniku spočívá včleňování monomeru mezi rostoucí konce řetězců a působením speciálního druhu katalyzátoru, který uspořádává řetězce koordinovaně [1].

### 1.3.2 Polyadice

Polyadici můžeme charakterizovat jako reakci, při které dochází ke spojení dvou monomerů (výchozích látek) bez vzniku vedlejších produktů. K reakci může dojít u sloučenin, které obsahují násobné vazby a jsou schopny adiční reakce se sloučeninami obsahující vhodné funkční skupiny. Pokud tyto dvě sloučeniny obsahují nejméně dvě vhodné funkční skupiny, poté mohou tvořit stupňovitou adicí polymerní řetězce. Při této reakci dochází pouze k přesunu atomu vodíku, nikoliv ke vzniku vedlejších nízkomolekulárních látek, jako je tomu u polykondenzace. K průběhu reakce je nutná přítomnost reaktivních látek, jako jsou např. voda, alkohol apod. Pomocí této reakce vznikají např. polyuretany či epoxidové pryskyřice [1], [4].

### 1.3.3 Polykondenzace

Polykondenzace by mohla být považována za velmi podobnou reakci polyadici. U polyadice jsou polymerní řetězce tvořeny mnohonásobně opakující se adicí, kdežto u polykondenzace se tvoří řetězce pomocí opakující se kondenzace. V případě polykondenzace se reakce zúčastňují funkční skupiny výchozích látek a vzniká nízkomolekulární vedlejší produkt, nejčastěji voda. Aby reakce mohla proběhnout, je zapotřebí nejméně dvou funkčních skupin v každé molekule, které vzájemně reagují. Pokud se nachází v každé molekule výchozích látek právě dvě funkční skupiny, vzniká tzv. lineární polymer. Má-li jedna z výchozích látek více jak dvě funkční skupiny, vzniká polymer se strukturou prostorové sítě. Polykondenzací se vytváří polyamidy, polyestery, fenol-formaldehydové pryskyřice atd. [1], [4].

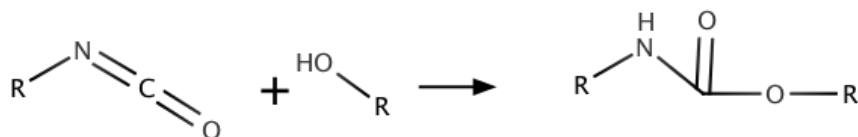
## 2 Polyuretany

V roce 1937 se udál průlom v polymerní chemii, když profesor Otto Bayer poprvé syntetizoval polyuretan. Tato skupina patří mezi 10 nejobjemnějších vyráběných typů polymerů na světě. Spotřeba tohoto materiálu byla v roce 2000 odhadnuta na 8,5 miliónu tun. Polyuretany (dále jen PUR) jsou třídou polymerů s unikátními vlastnostmi a jejich výbornou uplatnitelností. Tato třída polymerů byla pojmenována spíše z pohledu domluvy nežli přesnosti. PUR nejsou tvořeny polymerací metanového monomeru, ani nejsou tvořeny pouze PUR řetězci, spíše je pojmenován z důvodu počtu uretanových skupin, který v řetězci

dominuje. Typický PUR může obsahovat kromě uretanových skupin např. amidy, estery, ethery, močovinu či jednoduché alifatické uhlovodíky (metan, etan). PUR nacházejí místo v řadě aplikací. PUR je vyráběn ve třech formách – pevný, pěnový a elastický [4], [7], [8].

## 2.1 Výroba

Výroba esteru kyseliny karbamové neboli uretanu, spočívá ve využití polyadice organických izokyanátů se sloučeninami, které obsahují aktivní vodík (alkohol, aminokyselina). V praxi se nejvíce využívá reakce izokyanátových skupin s hydroxylovými skupinami polyolů – polyalkoholy, jak je možno vidět na obrázku 3 [7].



**Obrázek 3.** Příklad polyadice alkoholu na izokyanátovou skupinu

Mezi technicky nejprístupnější a nejvýznamnější výrobu polyuretanů patří výroba z hexametyldiizokyanátu a 1,4 butylenglykolu. Výroba z těchto dvou složek může probíhat přímým smícháním nebo se provádí v prostředí rozpouštědla, ve kterém se daleko lépe odvádí uvolněné teplo z exotermické reakce. Dobou setrvaní v roztaveném stavu a množstvím tepla lze regulovat molární hmotnost polymeru. Pro lineárně spojené řetězce polyuretanu platí rozmezí 7000 až 12000 g/mol. Při překročení hranice 15000 g/mol se již jedná o polymery slabě sesíťované [1].

### 2.1.1 Výchozí suroviny

Mezi základní suroviny pro výrobu PUR patří polyoly, polyizokyanáty, katalyzátory a extendery [9]. Většina moderního PUR průmyslu je založena právě na reakcích s polyizokyanáty. Je až překvapivé, jak je tahle funkční skupina schopná reagovat s ostatními důležitými látkami, které jsou levné a lehce dostupné pro výrobu výrobků na uretanové bázi. Izokyanáty jsou deriváty kyseliny izokyanové, které, jak již bylo zmíněno, velmi snadno reagují se sloučeninami obsahující hydroxylovou skupinu. Komerčně dostupné izokyanáty jsou založeny na aromatických, alifatických, cykloalifatických a heterocyklických polyizokyanátech. Aromatické polyizokyanáty jsou více reaktivnější a levnější než alifatické,



a proto se používají až v 95 % produkce PUR. Izokyanátové skupiny jsou řazeny mezi dráždivé jedy, protože velmi snadno reagují s lidskou tkání. Práce s těmito látkami je velmi nebezpečná a je třeba chránit pokožku ochranným oděvem a nosit masku [9].

Pro výrobu měkkých pěn a elastomerů se používá nejčastěji směs dominující látkou diizokyanatotoluenem (TDI) a diizokyanatodifenylmetanem. Pro výrobu elastomerů a tvrdých integrálních pěn slouží 4,4-Difenylmethandiizokyanát (MDI). Pro mechanicky náročné elastomery se využívá organická látka 1,5-diizokyanatonaftalen, která je vysoce reaktivní. Pro odolnost proti povětrnostním vlivům a ultrafialovému záření se používá hexametylendiizokyanát (HDI) [7], [9], [10].

Skupina polyolů představuje obvykle kapalné látky, které jsou velmi reaktivní. Tyto látky jsou poměrně lehce dostupné a jejich cena je nízká. Ve své molekule mají obsaženy minimálně dvě hydroxylové skupiny reagující s izokyanátem (derivát kyseliny izokyanové). Právě hydroxylové skupiny mají největší roli při stechiometrii reakce s izokyanáty. Jak již bylo zmíněno, struktura PUR je složena z větší části uretanovými vazbami a z menší části vazbami látky, se kterou izokyanát reaguje. V praxi nachází využití zejména polyeteralkoholy a polyesteralkoholy, jenž vytvoří vazby polyolu a změní tím jak zpracování, tak i finální vlastnosti PUR produktu. Pro výrobu PUR se používají polyestery o molekulovou hmotnost 2000 až 4000 g/mol [7], [9], [10].

Extendery jsou tzv. řetězcové prodlužovače o nízké molekulární hmotnosti. Při výrobě PUR mají extendery za úkol ovlivnit povahu a hustotu fyzikálního a chemického zesílení. I když jsou extendery brány jako minoritní složka, mají velkou váhu při vytváření elastických finálních vlastností. V praxi se používá široká škála různých síťovacích činidel jako je např. glyceroly, glykoly nebo sloučeniny diaminů [7], [9].

Katalyzátory umožňují řídit celkovou rychlost reakce a ovlivňovat tak růst lineárních řetězců. Při výrobě pěn hrají katalyzátory velkou roli, protože pomocí nich lze ovlivňovat rychlost reakce uvolňující  $CO_2$  a získat tak požadovaný stupeň zpenění. Jako katalyzátor může být použit triethylendiamin nebo dibutylcínacát [9].

## 2.2 Chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti

Materiály na bázi uretanových řetězců zaujímají velikou škálu vlastností, která může být ovlivněna spousty možnostmi, jak daný materiál upravit na potřebné výsledné vlastnosti. Může mít na to vliv zejména polarita skupin v řetězci, velikost molekulové hmotnosti, druhotné látky použité při výrobě, struktura materiálu, a nakonec i finální skupenství výrobku

(pěna, pevná látka, elastomer). Existuje mnoho kombinací, jak jen lehce pozměnit výsledné vlastnosti. V této práci budou uvedeny ty nejdůležitější z nich.

Navzdory široké škále vlastností jsou PUR materiály hlavně známé svou extrémní odolností pro otěru, stálost ve vodném prostředí, dobrou adhezí ke kovovým ale i polymerním materiálům, vysokou elasticitou, dobrou transparentností a vysokou odolností proti přetržení [1].

PUR jsou polární látky obsahující vodíkové vazby v jejich řetězci, což je činí velice odolnými vůči uhlovodíkovým palivům (benzín) a olejům. Tímto získávají PUR elastomery výhodu při použití v různých aplikacích před běžnými kaučuky. Díky jejich nasycené struktuře velice dobře odolávají vůči ozónu. PUR produkty pozbývají odolnost proti kyselinám, proto se vůbec za tímto účelem nevyrábějí a jsou nahrazeny jinými polymery. Velkým problémem je stárnutí zejména PUR na bázi polyesteru kvůli absorpci vody a její následné hydrolyzy. Hydrolytická rezistence může být zlepšena přidáním polykaprolaktanu nebo polyeteru [7].

Na finální mechanické vlastnosti PUR produktu má vliv také molekulovou hmotnost, což můžeme považovat za nejvýraznější strukturální vlastnost, kterou se právě polymery liší od ostatních materiálů. U polymerních materiálů obecně platí, že se zvyšující se molekulovou hmotností stoupá pevnost v tahu, pružnost, teplota skelného přechodu, teplota tání a prodloužení až do mezní hodnoty, pak zůstávají konstantní. Ovšem ne vždy je vysoká molekulová hmotnost výhodou. Obecně platí, že čím nižší je, tím se daný polymer snadněji zpracovává [7].

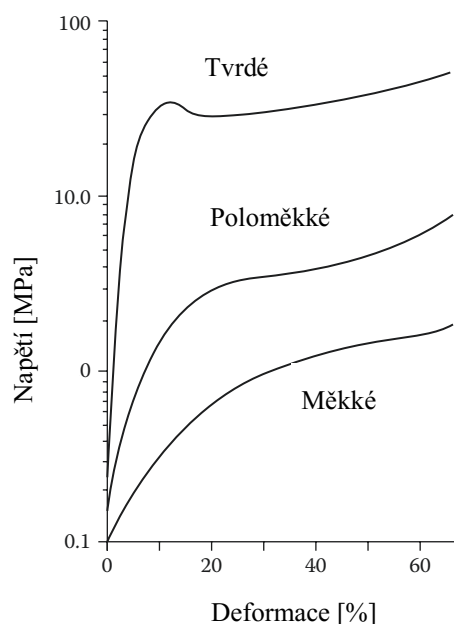
Polyuretany vyrobeny z hexamethyleldiizokyanátu a 1,4-butandiolu patří mezi jedny z nejběžnějších. Jedná o bílé krystalické hmoty, které mají teplotu tání  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  a teplotu rozkladu na své složky  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Při srovnání s polyamidy má tento vyrobený PUR daleko lepší elektroizolační vlastnosti a může se pyšnit také nižší navlhavostí (absorpci), odolností proti povětrnostním vlivům či odolností proti kyselinám a vodě. Bohužel je nelze použít v prostředí kyseliny mravenčí, fenolech a kyseliny sírové, protože se velmi rychle rozpouští [1].

## 2.3 Využití výrobků v průmyslu

Zhruba 50 % z celkového objemu výroby PUR tvoří produkce měkkých pěn a 30 % tvoří produkce pěn tvrdých. Výroba těchto pěn spočívá nejen v látkách, jako jsou polyizokyanáty a polyoly, ale velkou úlohu hraje v reakci také voda. Ta má za velký úkol štěpit při reakci s polyizokyanáty tzv. „nadouvadlo“ – tedy plyn  $\text{CO}_2$ . Největší využití nacházejí lehké hmoty

v nábytkářském průmyslu např. výroba polštářů, matrací, opěrek rukou, opěrky hlavy do aut pro pohlcení energie [7], [9].

Je velmi složité nastolit kritéria, která by rozzařovala, která pěna patří mezi měkké a která mezi tvrdé. Americká společnost pro testování materiálů (ASTM) se snažila vytvořit takováto kritéria, ale bohužel, i tak jsou tato kritéria považována za nedostačující. Místo pokusu o univerzální definici může být výhodné popsat pěny ve smyslu vztahů mezi napětím a deformací. Takový příklad je uveden na obrázku 4 [7].



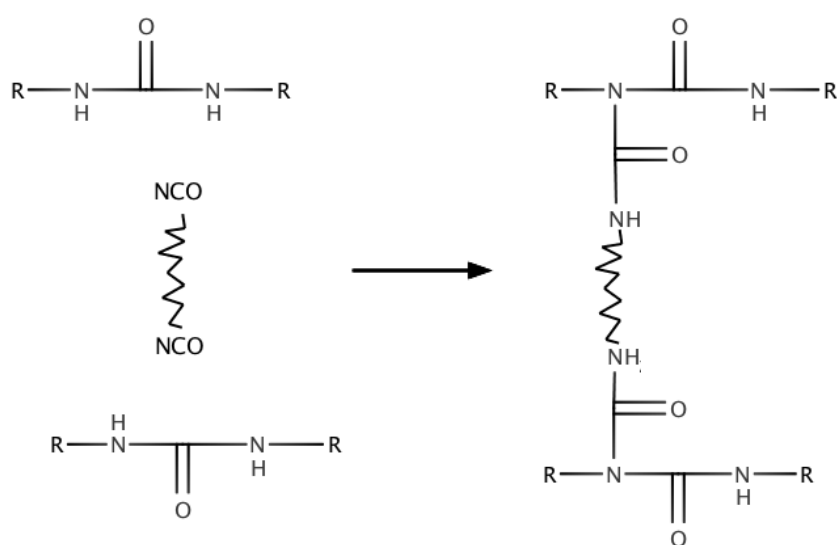
**Obrázek 4.** Napětí-deformační diagram pro pěny [8]

Jako hydroxylová složka pro přípravu měkkých pěn se používá diethylenglykol a polyestery kyseliny adipové, které jsou lineární nebo slabě rozvětvené nebo polyethery připravené polymerací propylenoxidu, ethylenoxidu. Pěny z polyetherů jsou stálější ve vodném prostředí a jsou elastičtější. Při přípravě tvrdých pěn se větší podíl izokyanátové složky, než už pěn měkkých (až 70 % celkové hmotnosti). Zajímavostí jsou tzv. integrální pěny, což jsou lehčené hmoty, u kterých se tvoří během výroby pórovité jádro. Tyto lehčené pěny mají obchodní název Molitany [9].

### 2.3.1 Elastomery

Elastomery jsou třídou materiálů vykazující, jak už název napovídá, vysoké elastické vlastnosti. Takové chování zapříčiňují vysoce rozvinuté řetězce, velmi nízký stupeň intermolekulárních interakcí a přítomnost tzv. křížových vazeb. Křížová vazba brání klouzání

sousedních řetězců, zvyšuje stupeň zesíťování a vede ke zvýšení tuhosti a modulu pružnosti u amorfních polymerů. PUR elastomery lze získat z předpolymeru s koncovou skupinou  $-NCO$ , který je připraven dvojfunkčním izokyanátem spolu s lineárně větveným polyesteralkoholem či polyetheralkoholem. Ve druhém stupni reakce jsou přidávány nízkomolekulární sloučeniny, které reagují se skupinami  $-NCO$  a zajišťují prodloužení řetězce. Těmito nízkomolekulárními látkami mohou být dioly a diaminy. Třetí stupeň reakce zajišťuje zesíťování struktury. Nezaregované skupiny  $-NCO$  mohou reagovat se skupinami  $-NH-$  močovinnových či uretanových skupin. Při této poslední reakci vznikají allofanátové nebo biuretové vazby, jak je uvedeno na obrázku 5 [7], [9].



**Obrázek 5.** Zesíťování elastomerů při třetím stupni reakce

PUR elastomery mohou být připraveny s vysokou elasticitou o různé tvrdosti. Excelují vysokou odolností proti opotřebení a dobře odolávají ozónu, kyslíku a světelnému záření. Velkou nevýhodou je jejich nízká odolnost proti vysokým teplotám, protože při teplotách vyšších jak  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  se začínají odbourávat. Využití nachází zejména v automobilovém průmyslu, kdy se tyto elastomery používají při výrobě pohonných řemenů. Najdeme je také ve stavebním průmyslu, když jsou použity jako různé membrány či těsnění [9]. Podrobnějším popisem PUR elastomerů se zabývá literatura v anglickém jazyce [11].

### 2.3.2 Lepidla

Lepidla na bázi uretanových řetězců mají skvělé adhezivní vlastnosti k povrchům různých materiálů – kovových, vláknitým i polymerním. Tato skupina lepidel se vyznačuje



izokyanátovou skupinou, která reaguje na povrchu části lepeného materiálu s vodním filmem, jenž u většiny materiálů zabraňuje dobré adhezi. Izokyanátová skupina velmi snadno tuto vrstvu odstraňuje a na jejích povrchu vzniká malá vrstva polymočoviny. Polymočovina vytváří s kovy tzv. cheláty (komplexní sloučeniny), které vytváří adhezi díky silným vodíkovým vazbám např. se sklem, celulózou. Tyto lepidla vykazují vynikající mechanické vlastnosti. Izokyanátová lepidla na bázi polyesteru se hodí pro spojení nejrůznějších materiálů. Mezi největší spotřebitele PUR lepidel patří na celém světě textilní průmysl, automobilový průmysl, nábytkářský průmysl [9].

### 3 Degradace polymerů

Polymery dosahují vysoké korozivzdornosti ve srovnání s jinými materiály. Dnes jsou používány jako ochranné prostředky kovů, stavebních hmot a dalších materiálů. Průběh koroze spočívá v nežádoucí změně chemického složení, který může být způsoben povětrnostními vlivy, přítomností mikroorganismů, zvýšením teploty nebo chemickými činidly. Celek všech nežádoucích změn polymerů je často nazýván jako stárnutí. Makromolekulární látky mají velice podobnou chemickou reaktivitu jako látky nízkomolekulární. Liší se ovšem systémem, ve které daná reakce probíhá. Zatímco u nízkomolekulárních látek se většinou uskutečňuje reakce v homogenním systému (stejnorodém), u makromolekulárních látek probíhá v systému heterogenním (různorodém). To má za následek pohyb makromolekul z jedné fáze do druhé ve směru nižší koncentrace nebo tlaku. Hovoříme v tomto případě o tzv. difuzi [1].

#### 3.1 Odolnost vůči povětrnostním vlivům

Vystavíme-li polymerní materiál povětrnostním vlivům, lze pozorovat po určité době změny mechanických vlastností a vzhledu. Mezi nejlepší polymerní materiály odolávající přirozenému stárnutí na větru i několik let patří – polytetrafluorethylen, polyvinylidenfluorid a nejznámější polymethylmethakrylát. Z hlediska praxe je velmi časově náročné provést zkoušky přirozeného stárnutí, proto jsou často nahrazovány urychleným, tedy umělým stárnutím [1].

### 3.2 Odolnost vůči kyslíku

Vzdušný kyslík má velký dopad na změnu fyzikálních vlastností u polyolefinů, styrenových polymerů, polykarbonátů a pryží s nenasyčených kaučuků. Významný vliv na oxidaci polymeru hraje chemické složení, difuze a rozpustnost kyslíku v polymeru. Souhrn těchto vlivů lze charakterizovat jako propustnost polymeru [1].

### 3.3 Odolnost vůči ozonu

Ozon se vyskytuje v zemské atmosféře a vytváří se rozkladem kyslíku za pomoci záření o vlnové délce 110 až 220 nm. Proniká do nižších vrstev difuzním mechanismem a jeho procentuální zastoupení v přízemních vrstvách může být od jedné do deseti miliontin procenta. I taková mála koncentrace může mít vliv na polymery, zejména na pryže z nenasyčených kaučuků. Ozon reaguje za vzniku ozonidu kaučuku přímo na povrchu a vytváří tvrdou a zároveň křehkou vrstvou. V průběhu používání tato vrstva praská. Prasklina se prohlubuje až do doby, kdy dojde k porušení výrobku. Největší odolnosti vůči ozonu se mohou chlubit kaučuky se zcela nasyceným hlavním makromolekulárním řetězcem [1].

### 3.4 Odolnost vůči záření

Degradace neboli stárnutí polymerů může být ovlivněno také zářením o různé energii dopadající na povrch materiálu. Zářením o nižší energii lze považovat sluneční světlo. I když jen 5 % slunečního záření dopadá na povrch Země v rozsahu 300 nm až 400 nm (oblast ultrafialového záření), přesto kolosálně ovlivňuje přirozenou degradaci. Tzv. aktivní stav makromolekuly vzniká tehdy, absorbuje-li makromolekula kvantum záření o vlnové délce 300 nm, energie vzroste o 377 kJ. Tuto absorbovanou energii může molekula buďto přenést na jinou, nebo ji o větších vlnových délkách vysílat zářením. Tato energie může být uvolněna ve formě tepla, fluorescence nebo fosforescence. Ve většině případů molekula obsahující absorbovanou energii zahájí fotochemickou reakci, která vede ke štěpení makromolekulárních řetězců. Dále mohou být polymery degradovány zářením o vyšší energii – zářením gama, rentgenovým zářením nebo svazky urychlených elektronů [1].

### 3.5 Odolnost vůči zvýšeným teplotám

Při zvýšené teplotě můžeme u polymerů detekovat dva způsoby chování. První způsob chování popisuje měknutí polymeru, popřípadě se díky tepelné energii zvýší kinetická energie

makromolekul do takové míry, až překoná přitažlivé síly molekul a polymer se začne chovat jako kapalina. Druhý způsob chování popisuje změny struktury, kdy dochází k tzv. depolymeraci – makromolekulární řetězce se štěpí na nízkomolekulární produkty (občas až na monomery) a nedochází ke změně chemického složení. U některých makromolekulárních látek může dojít k tzv. destrukci – makromolekulární látky odštěpují nízkomolekulární zplodiny a dochází ke změně chemického složení. Každá látka má svou mezní teplotu, která udává informaci o teplotě, při níž látka začíná degradovat [1].

## 4 Experimentální metody

### 4.1 Dynamicko-mechanická analýza – teoretická východiska

Dynamicko-mechanická analýza (dále jen DMA) se stále častěji objevuje v analytických laboratořích. DMA je považována za velmi citlivou metodu, která dokáže charakterizovat a interpretovat mechanické chování materiálů. Tato analytická metoda v podstatě sleduje odezvu materiálu, na který je aplikována oscilační síla v závislosti na teplotě. Pokud bude tuhý vzorek zatížen konstantní, ale periodicky se měnící silou (sinusoida), bude se vytvářet v materiálu napětí, které bude mít za následek dokonale pružnou deformaci, plastickou změnu tvaru, nebo taky plastický lom. To vše zaleží na chemickém složení materiálu, velikosti napětí, frekvenci cyklické deformace a teplotě vzorku při daném měření [12], [13].

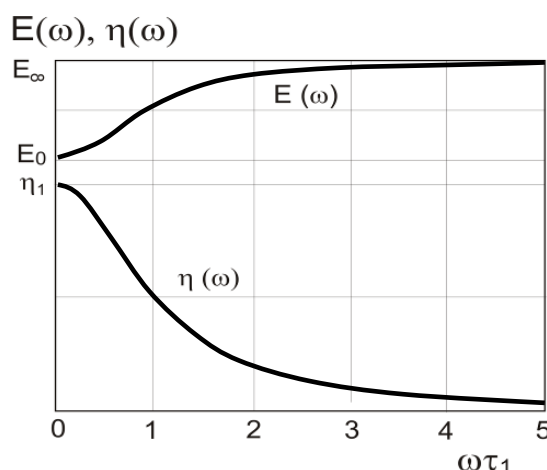
DMA je nejčastěji používáno k měření viskoelastických materiálů. Viskózní složka materiálu nám udává hodnotu pohlcené energie v materiálu označována často jako  $E''$  [MPa]. Elastická složka materiálu se vyznačuje množstvím energie, které zůstává nepohlceno při deformaci. V diagramech označována jako  $E'$  [MPa]. Křivka tangens delta je charakterizována rovnicí 4.1 [14], [15]. Tímto tématem se také zabývají knihy [16], [17].

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'} \quad (4.1.1)$$

Z křivek v diagramu lze také vyčíst hodnotu tlumení, což je rozptyl energie v materiálu za cyklického zatížení. Říká nám, jak dobře bude materiál pohlcovat energii. Tlumení může být ovlivněno stavem materiálu, frekvencí zatěžování a teplotou. Hodnoty modulů se mění v závislosti na teplotě, tudíž lze pozorovat přechody stavů v materiálech. Zahrnuje to nejen skelný přechod a přechod na taveninu, ale i další přechody, které se vyskytují ve skelném nebo gumovém stavu. Skelný přechod  $T_g$  souvisí s velkým poklesem (v řádů desetin)  $E'$ . Rovněž je možno vidět skelný přechod na vrcholu křivky tangens delta. Je nutno si uvědomit,

že teplotu skelného přechodu nelze přesně změřit, je to proces, který probíhá v rozmezí dvou teplot. U nehomogenních materiálů je možno pozorovat více vrcholů na křivce [12], [14].

V materiálovém inženýrství je v případě dynamicky namáhaných materiálů potřebné určovat tzv. dynamický modul  $E$ , protože hodnota těchto modulů je frekvenčně závislá, jak je vidět na obrázku 6, na kterém je Youngův modul a dynamická viskozita v závislosti na frekvenci [13].



**Obrázek 6.** Závislost Youngova modulu a dynamické viskozity na frekvenci [13]

Youngův modul plyne z Hookova zákona pro izotropní těleso ve tvaru

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4.1.2)$$

kde  $E$  značí modul pružnosti [MPa],

$\sigma$  = napětí [MPa],

$\varepsilon$  = deformaci [%].

Pokud zavedeme časově proměnné relativní prodloužení  $S$  a napětí  $T$ , dostaneme

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t}, \sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t - \delta)}. \quad (4.1.3)$$

Po jednoduché úpravě dostáváme pro komplexní Youngův modul vztah

$$E^* = \frac{\sigma_0 e^{i(\omega t - \delta)}}{\varepsilon_0 e^{i\omega t}} = E_0 e^{-i\delta} = E_0 (\cos \delta - i \sin \delta). \quad (4.1.4)$$

## 4.2 Nucené harmonické kmity

U měření dynamicko-mechanických vlastností polymerních materiálů se setkáváme s nucenými kmity, které se dále využívají k experimentálnímu určování komplexního

Youngova modulu pružnosti. Nucené kmity vznikají tehdy, když energii tlumených kmitů, která se přeměňuje na teplo v pravidelných intervalech nahrazujeme. Za jeden z typických příkladů lze považovat driblování s basketbalovým balónem. Díky pravidelným úderům ruky obnovujeme ztrátovou energii (přeměna na teplo), a tím se snažíme dostat míč do původní polohy. Dodávaná vnější síla (pohyb ruky při driblování) se nazývá budící síla. Pokud je budící síla úměrná síle ztrátové, nastávají nucené harmonické kmity. Při nucených kmitech působí na těleso 3 síly, a to síla pružnosti  $\vec{F}_p = -k\vec{y}$ , síla odporová  $\vec{F}_o = R\vec{v}$  a jak již bylo zmíněno, síla budící  $\vec{F}_{(t)} = \vec{F}_0 \sin \omega t$ , kde  $\omega$  je úhlová frekvence budící síly. Výslednice těchto sil představuje  $\vec{F} = \vec{F}_p + \vec{F}_o + \vec{F}_{(t)}$  pohybovou sílu, jenž ovlivňuje pohyb kmitajícího tělesa [13], [18].

Jestliže v kmitajícím elastickém systému působí na těleso o hmotnosti  $m$  síla tření úměrná rychlosti kmitání  $Bx$  a budící síla  $F(t)$ , pohybová rovnice takového oscilátoru bude mít tvar

$$Mx'' + Bx' + Cx = F(t), \quad (4.2.1)$$

resp.

$$x'' + \frac{1}{\tau}x' + \omega_0^2 x = \frac{F(t)}{M}, \quad (4.2.2)$$

kde

$$\frac{F(t)}{M} = \frac{F_0 \sin \omega t}{M} \equiv \alpha_0 \sin \omega t, \quad (4.2.3)$$

kde  $\tau = M / B$ ,  $\omega_0^2 = C / M$ ,  $\alpha_0 = F_0 / M$  jsou vlastní kmity oscilátoru [13].

Vlastní kmity se uplatňují pouze v přechodovém stavu, tj. do doby, než tyto kmity ustanou a převládnu kmity netlumené s amplitudou a frekvencí vynucených kmitů a počáteční fází vynucených kmitů [18].

Řešení diferenciální rovnice 4.1 budeme hledat ve tvaru

$$x = x_0 \sin(\omega t - \delta), \quad (4.2.4)$$

kde  $x_0$  je amplituda vynucených kmitů a  $\delta$  je fázová konstanta (fázový rozdíl mezi posunutím  $x$  a silou  $F$ ),  $\omega$  je úhlová frekvence budící síly [13].

Řešením rovnice 4.1 je v tomto případě možné zapsat i ve tvaru

$$x = A_{disp} \sin \omega t + A_{elast} \cos \omega t \quad (4.2.5)$$

kde

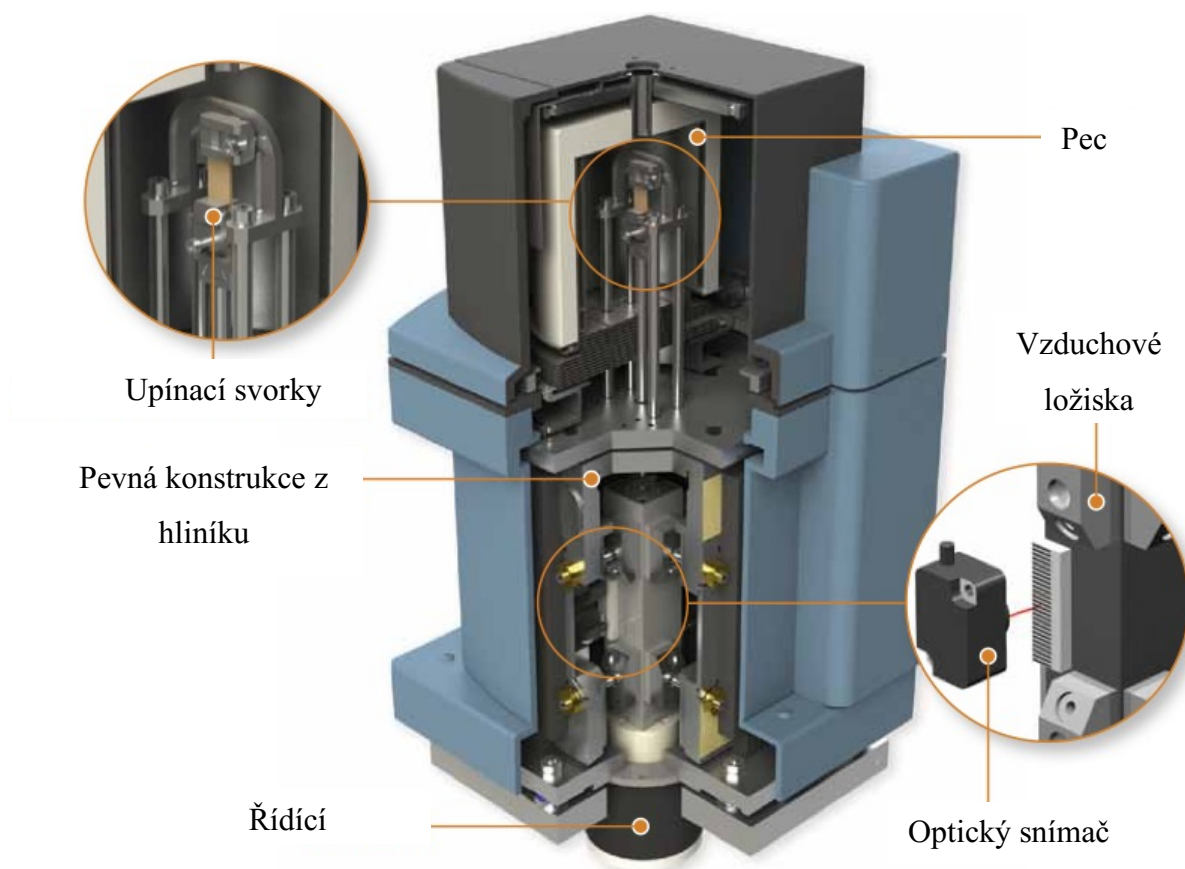
$$A_{disp} = \frac{\alpha_0 \omega B / M}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega B / M)^2} \quad (4.2.6)$$

$$A_{elast} = \frac{\alpha_0 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega B / M)^2} \quad (4.2.7)$$

První amplituda se nazývá disperzní a druhá elastická [13].

### 4.3 Přístroj DMA Q800

Přístroj *DMA Q800* bude v této práci využit k měření viskoelastických vlastností polyuretanového materiálu v závislosti na dobu stárnutí. Popis přístroje *DMA Q800* je popsán na obrázku 7.



**Obrázek 4.** Schéma přístroje *DMA Q800* [20]

U přístroje *DMA Q800* lze nastavit celkem 6 módů deformace. První z nich se nazývá duální nebo singulární konzole uchycení. U singulárního uchycení je vzorek upnut do dvou ramen, z nichž deformaci může provádět boční rameno. Tento typ uchycení se využívá při

studiu mechanického chování termoplastů nebo elastomerů. Uchycení, při kterém je prováděna deformace ramenem uprostřed (duální uchycení) se používá zejména u reaktoplastů [19].

Další z nich je tří bodový ohyb. Na obou koncích je vzorek podepřen dvěma rameny a síla je situována uprostřed. Svorky 50 a 20 mm na modelu Q800 využívají podpěrná ložiska s nízkým třením, která zlepšují přesnost [19].

U třetího možného uchycení se využívá stříhu. Dva stejně velké vzorky stejného materiálu jsou umístěny mezi nepohyblivou a pohyblivou desku a jsou „stříhány“. Tohoto uchycení se využívá u gelů, adhezivních materiálů, a pryskyřic s vysokou viskozitou [19].

Čtvrtý mód uchycení umožňuje materiál stlačit a zjistit deformaci vyvolanou kompresí. Vzorek je umístěn na nepohyblivou podložku a se shora na něj působí silou pohyblivá deska. Tento režim lze použít k měření roztažnosti nebo kontrakce a zkoušení adheze lepidel [19].

V následujícím módu je vzorek uchycen ve svislé poloze. Dolní část vzorku je uchycena do nepohyblivé svorky a horní část do pohyblivé. Svorky jsou vhodné i pro vzorky ve tvaru vlákna. Uchycení slouží k vytvoření jednoosého oscilačního napětí [19].

Posledním možným módem uchycení jsou tzv. ponorné svorky – napájecí, kompresní a třibodové. Tyto svorky umožňují analýzu vzorků v kapalném stavu až do 80 °C [19].

Zařízení *DMA Q800* nabízí široké spektrum režimů k hodnocení vlastností materiálů. Jednou z možností je nastavení multifunkčního režimu k hodnocení viskoelastických vlastností v závislosti na frekvenci, zatímco amplituda kmitání je udržována konstantně. Testy mohou být prováděny na jakýkoliv frekvencích, časech, teplotách a úrovních zahřívání / ochlazování [19].

Lze využít i režim „Vícenásobné napětí“, při kterém je, jak frekvence, tak i teplota konstantní a mění se pouze deformace nebo napětí, díky čemuž mohou být monitorovány viskoelastické vlastnosti materiálu [19].

V režimu „Kontrolovaná síla / deformace“ může být využito udržování konstantní teploty, zatímco napětí nebo deformace stoupá konstantní rychlostí. Tímto režimem lze získat hodnotu Youngova modulu z diagramu napětí v závislosti na deformaci [19].

Při tečení je využíváno režimu „Creep / napěťová relaxace“, při kterém je udržováno konstantní napětí a deformace se mění s časem. Po uvolnění napětí se pouze zapisuje deformace v závislosti na čase [19].

Režim „Isostrain“ nabízí konstantní napětí během zvyšující se teploty [19].

**Tabulka 1.** Technické parametry přístroje *DMA Q800*

	MIN	MAX
Síla	0,0001 N	18 N
Rozsah měření	10 <sup>3</sup> Pa	3x10 <sup>12</sup> Pa
Rozsah frekvence	0,01 Hz	200 Hz
Teplotní rozsah	-150 °C	600 °C
Rychlost zahřívání	0,1 °C/min	20 °C/min
Rychlost ochlazování	0,1 °C/min	10 °C/min
Izotermická stabilita	± 0,1 °C	
Preciznost měření	± 1 %	
Citlivost měření $Tan \delta$	0,0001	

#### 4.4 Tahová zkouška

Tahová zkouška je velmi často používána ke zkoušení mechanických vlastností různých druhů materiálu. Celá zkouška spočívá v postupném zvyšování tahového napětí zkušební vzorku, obvykle až do přetržení. Výstupem zkoušky je tahový diagram, závislost napětí na deformaci. Z tahové diagramu lze určit smluvní hodnotu meze kluzu, meze pevnosti, tažnosti a kontrakce. Na trhačím stroji mohou být nejčastěji prováděny zkoušky v tlaku, ohybu a střihu [20].

Normálové tahové napětí  $R$  je hodnota síly  $F$  vztažené na skutečný průřez tyče  $S$  [20].

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (4.4.1)$$

Poměrná deformace lze určit pomocí konečné měřené délky zkušební tyče  $L_u$  a počáteční délky tyče  $L_0$  dle vzorce:

$$\varepsilon = \frac{L_u - L_0}{L_0}. \quad (4.4.2)$$

Tažnost  $A$  je pouze poměrná deformace zkušební tyče, vyjádřená v procentech.

$$A = \frac{L_u - L_0}{L_0} \cdot 100 \quad (4.4.3)$$



Kontrakce  $Z$  se dá jednoduše definovat, a to pomocí ploch příčného řezu zkušební tyče po přetržení  $S_u$  a počátečního  $S_0$  [20].

$$Z = \frac{S_0 - S_u}{S_0} \cdot 100 \quad (4.4.4)$$

## 4.5 Trhací stroj

Trhací stroj bude v této práci využit k měření základních mechanických vlastností polyuretanového materiálu v závislosti na době stárnutí. Trhací stroj od výrobce Smaps Opava, typu *FSM 100 M2 (elektromechanický)* má maximální možné zatížení  $50 \text{ kN}$ . Na tomto přístroji je možno měřit ve dvou zkušebních rozsazích  $0-5 \text{ kN}$  a  $0-50 \text{ kN}$ .

# 5 Experimentální měření

## 5.1 Materiál

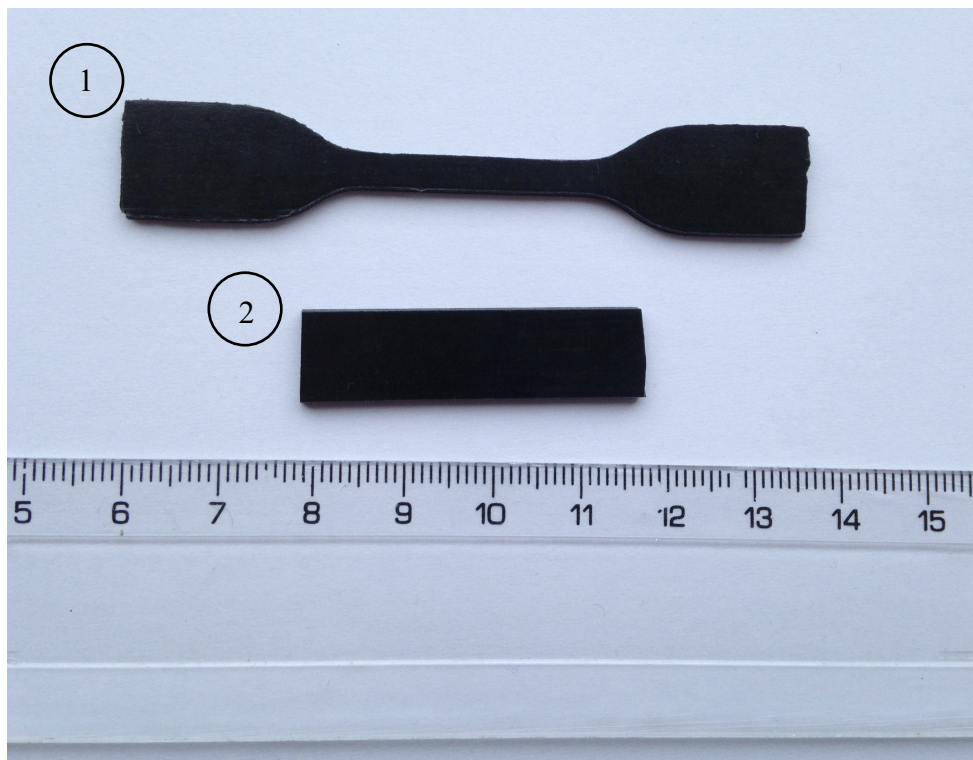
Vzorky byly připraveny na bázi polymerního materiálu polyuretan. Z důvodu zachování tajemství firmy Continental Automotive Czech republic s.r.o. nelze uvést bližší informace o daném materiálu.

## 5.2 Popis měření

Vzorky pro DMA analýzu jsou zobrazeny na obrázku 8. Vzorky byly nařezány na velikosti přibližně  $25 \text{ mm}$  délka,  $10 \text{ mm}$  šířka a  $2 \text{ mm}$  tloušťka. Následně byly vzorky umístěny do pecí při teplotě  $85, 125, 150 \text{ }^\circ\text{C}$  a některé z nich do klimatické komory o teplotě  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $85 \%$  relativní vlhkosti (dále označeno jen jako RH). Ponechány zde byly po dobu  $48, 168, 216$  a  $336$  hodin. Poté byly vzorky upnuty do režimu singulárního uchycení čelistí měřicího přístroje *DMA Q800* a byla vykonávána deformace vzorků v rozmezí teplot  $-90$  až  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na vzorky bylo použito oscilační zatížení o frekvenci  $1 \text{ Hz}$  a amplitudě  $50 \text{ }\mu\text{m}$ . Pomocí přístroje *DMA Q800* byly měřeny hodnoty elastické a viskózní části modulu pružnosti a hodnoty  $\tan \delta$ . Data byly vyhodnocovány v programu *TA Universal Analysis V4.5A*.

Vzorky pro tahovou zkoušku jsou zobrazeny na obrázku 8. Vzorky byly nařezány dle normy ČSN ISO 527 a vloženy do pecí či klimatických komor spolu se vzorky na měření na přístroji DMA. Rozměry v zúžené části vzorku:  $2 \text{ mm}$  tloušťka,  $4 \text{ mm}$  šířka a délka vzorku mezi čelistmi  $L_c$  je rovna  $40 \text{ mm}$  (od této hodnoty byly ve výpočtové části vypočítány tažnosti pro jednotlivé vzorky). Rychlost zatěžování u všech vzorků byla nastavena na hodnotu  $50$

mm/min. Mechanické vlastnosti jsou průměrem naměřených hodnot tří vzorků. Pomocí trhačního stroje typu *FSM 100 M2* (elektromechanický) byly vyhodnoceny mechanické vlastnosti materiálu v závislosti na podmínkách stárnutí.



**Obrázek 8.** 1 – nezestárnutý vzorek pro tahovou zkoušku, 2 – nezestárnutý vzorek pro stanovení viskoelastických vlastností na DMA

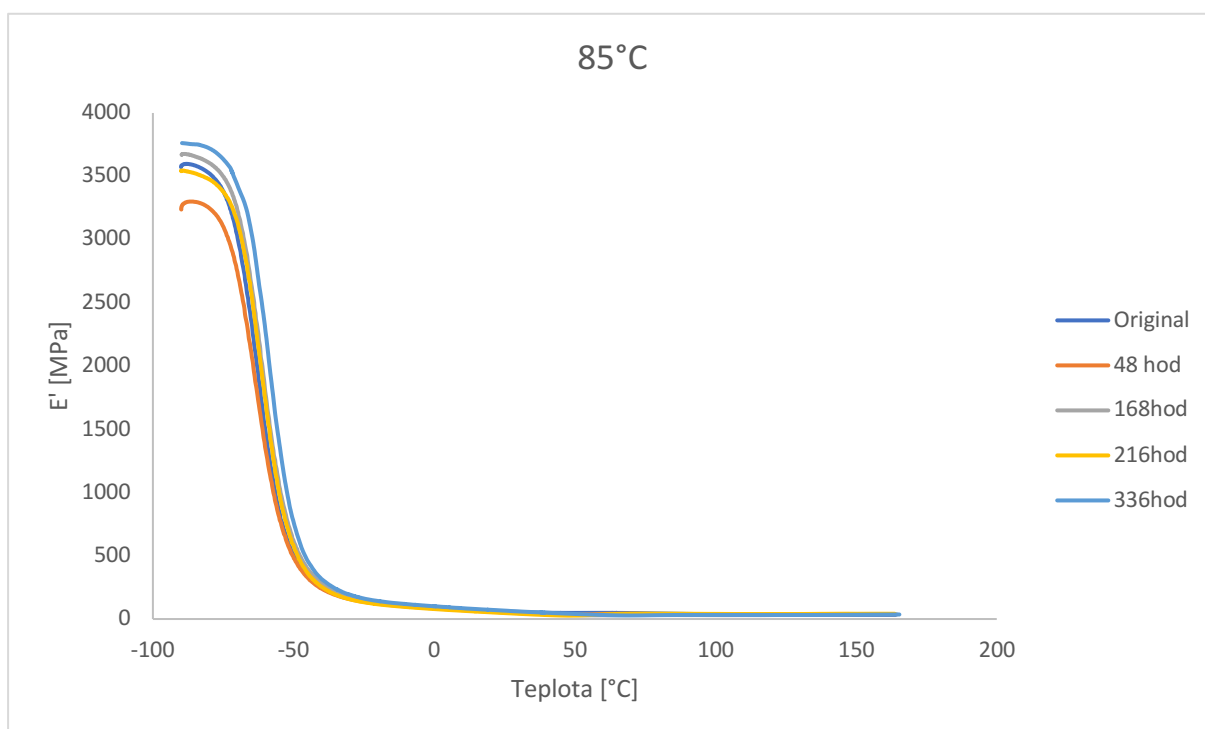
### 5.3 Výsledky a diskuze

V následující kapitole budou data vynesena do grafu a následně analyzovány výsledky měření. Nejdříve budou vyhodnoceny výsledky elastické složky  $E'$ , následně viskózní složky  $E''$ , hodnoty  $\tan \delta$ , teploty skelných přechodů a výsledky z tahové zkoušky.

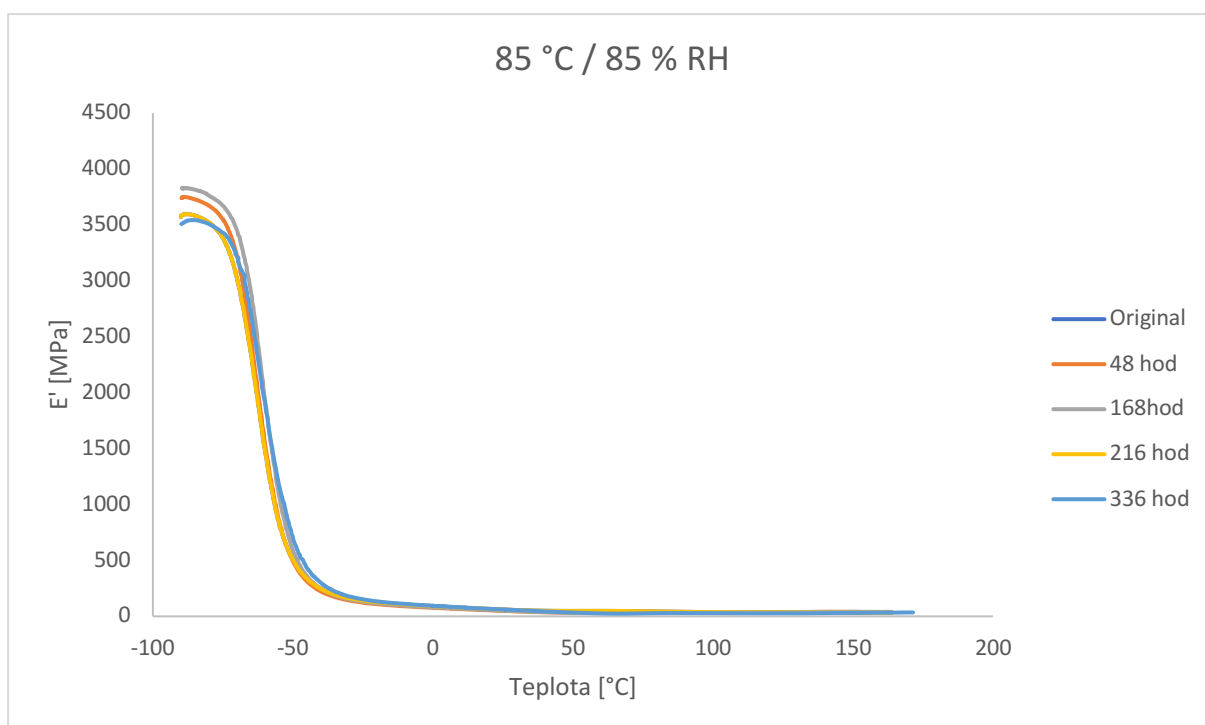
#### 5.3.1 Křivky elastického modulu, viskózního modulu a $\tan \delta$

V této podkapitole jsou shrnuty výsledky z měření na přístroji DMA a k výsledkům je uvedena diskuze. Na obrázku 9 jsou zobrazeny naměřené hodnoty elastické složky při konstantní teplotě 85 °C s různou délkou doby stárnutí. Na obrázku 10 můžeme vidět tutéž závislost, s rozdílem působení vlhkosti 85 % na vzorek při teplotě 85 °C. Obrázek 11 je grafickým znázorněním naměřených hodnot elastické složky při konstantní teplotě 125 °C

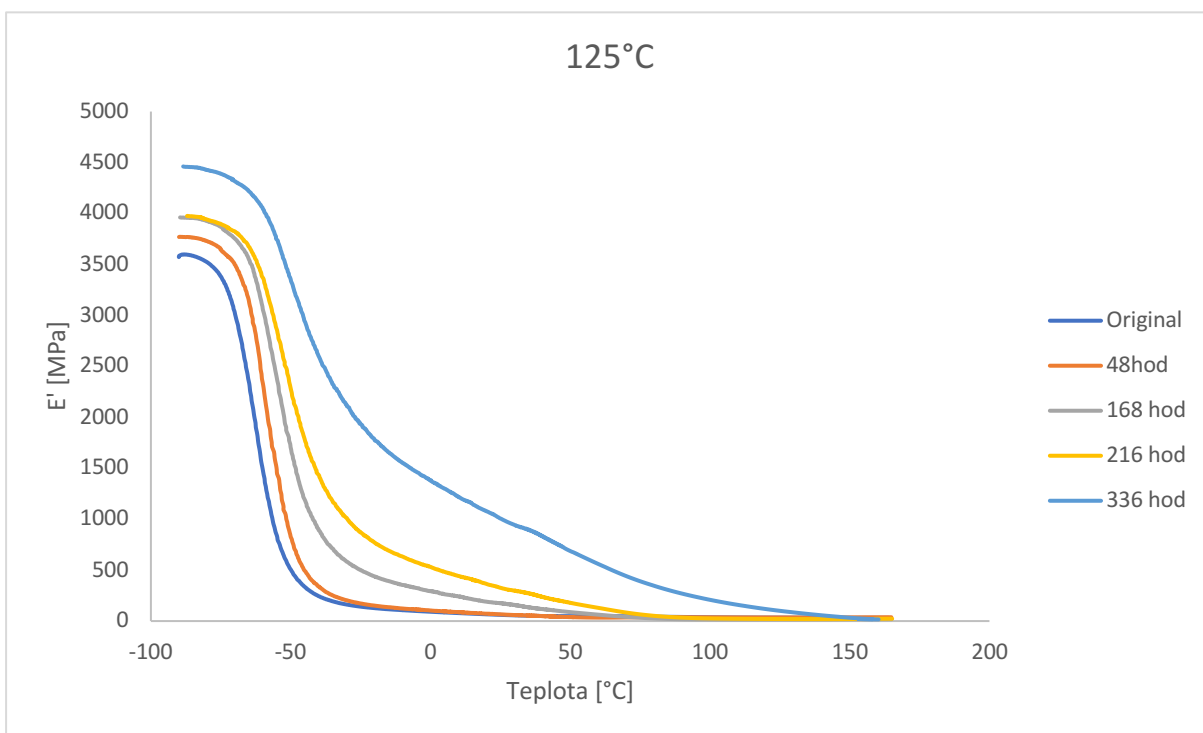
s různou délkou doby stárnutí. Obrázek 12 se liší pouze o teplotu stárnutí 150 °C.



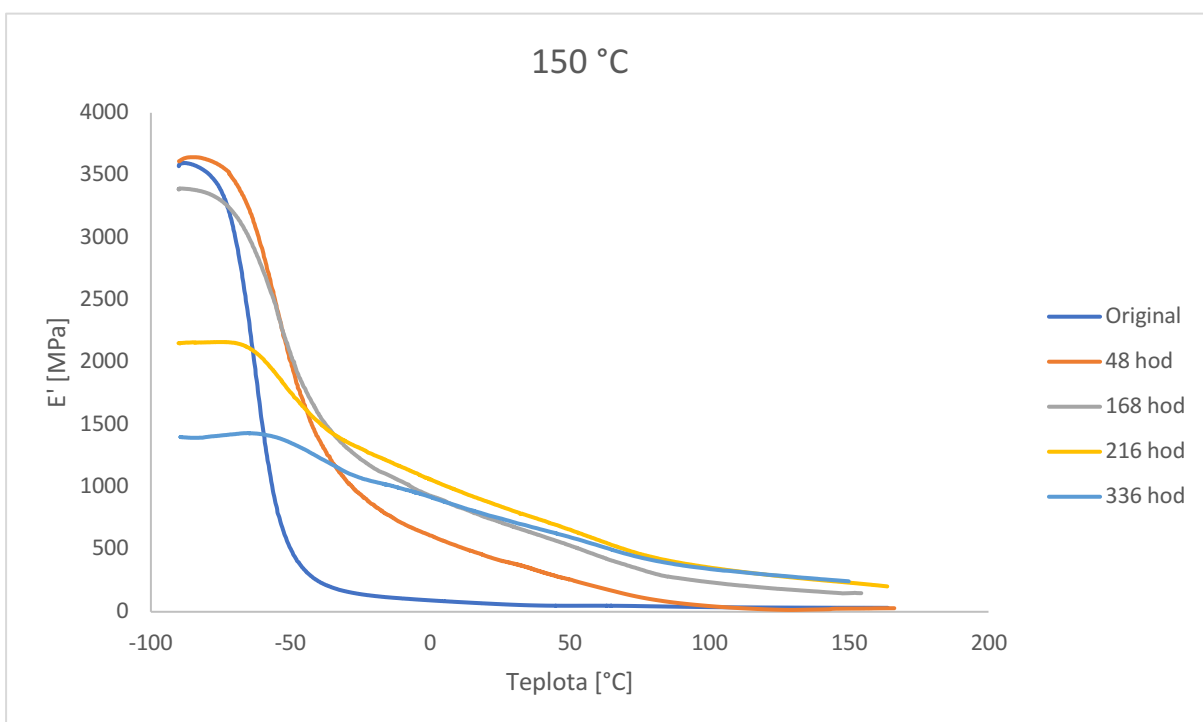
**Obrázek 9.** Naměřené hodnoty elastické složky při konstantní teplotě 85 °C s různou délkou doby stárnutí



**Obrázek 10.** Naměřené hodnoty elastické složky při konstantní teplotě 85 °C / 85 % vlhkosti s různou délkou doby stárnutí

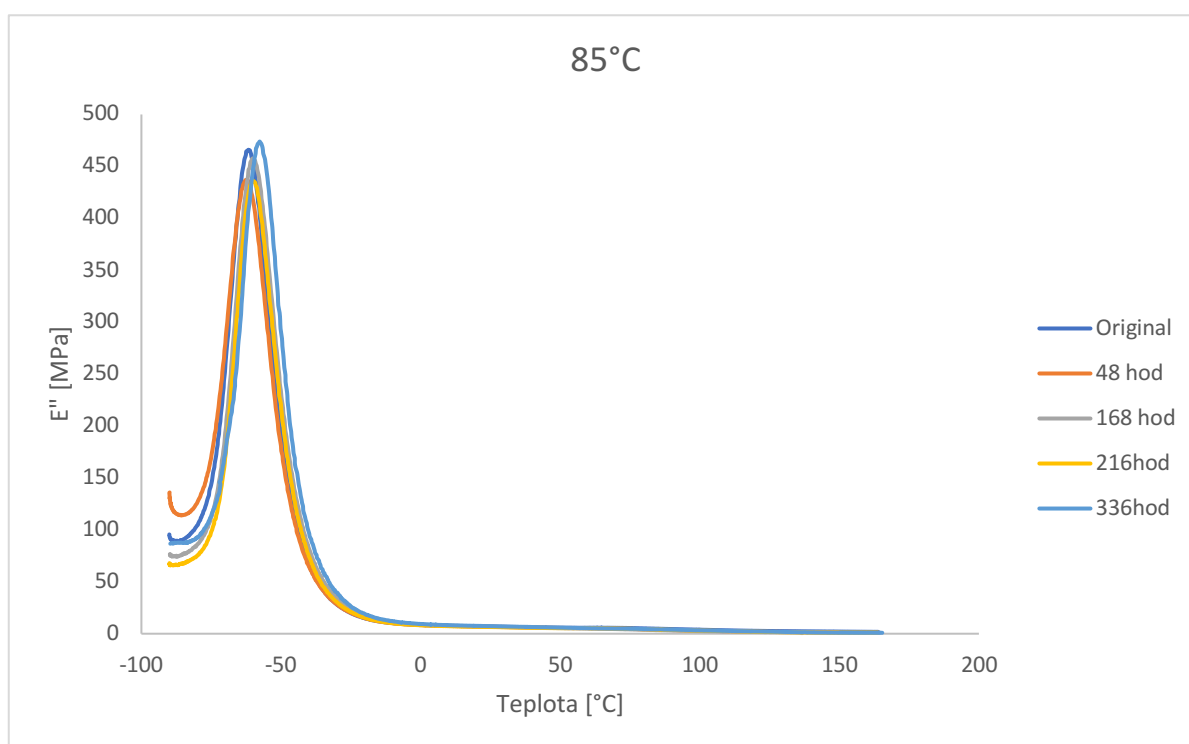


**Obrázek 11.** Naměřené hodnoty elastické složky při konstantní teplotě 125 °C s různou délkou doby stárnutí

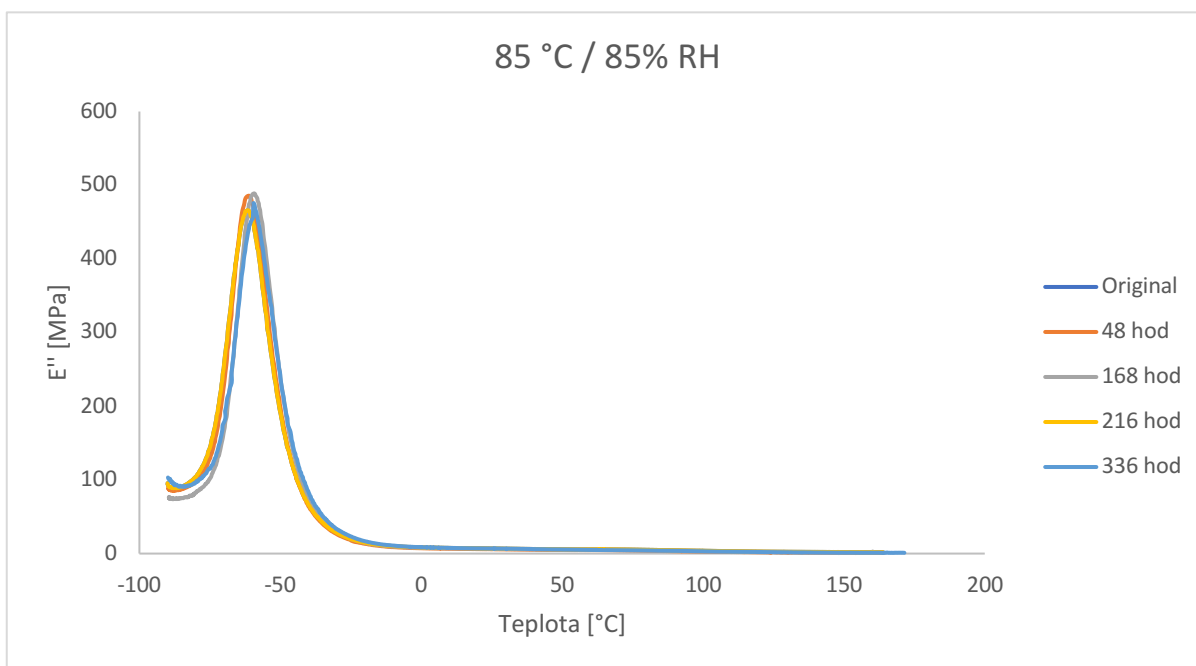


**Obrázek 12.** Naměřené hodnoty elastické složky při konstantní teplotě 150 °C s různou délkou doby stárnutí

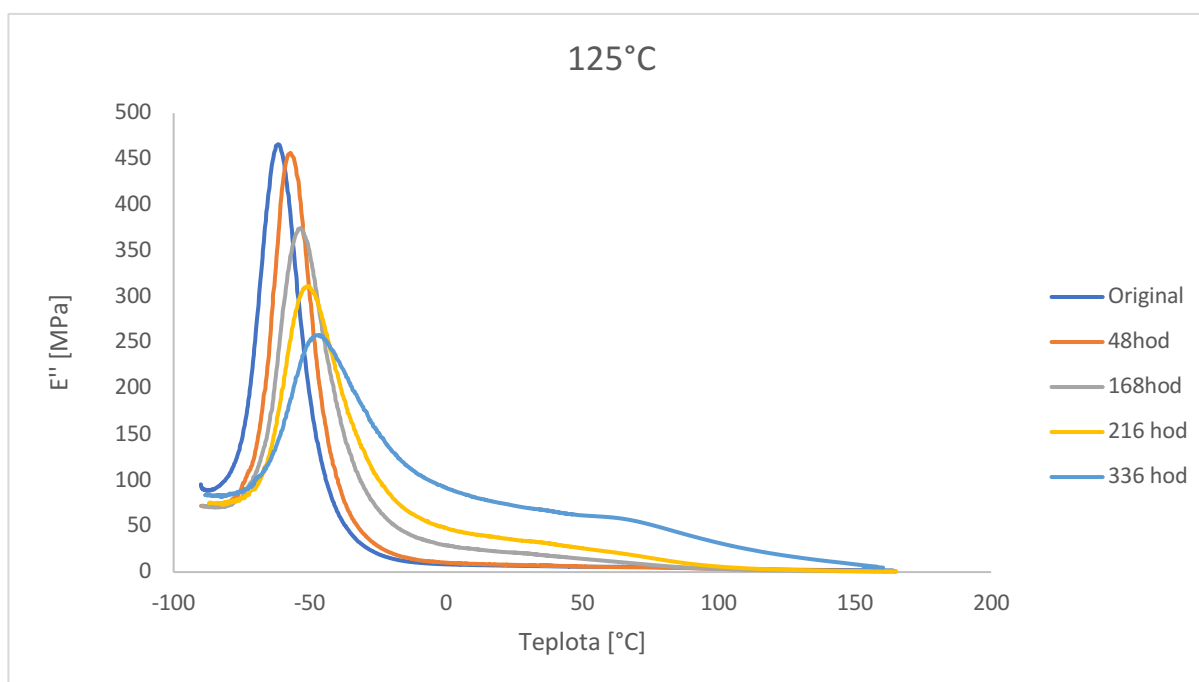
Při teplotách stárnutí  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  lze na diagramech pozorovat rostoucí trend křivek elastické složky modulu pružnosti naměřené v rozmezí teplot  $-90$  až  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  v závislosti na rostoucím čase stárnutí. Při srovnání diagramů stárnutí při konstantní teplotě  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $85\text{ }^{\circ}\text{C} / 85\text{ \%}$  vlhkosti nelze spatřit větší rozdíl tvaru grafů. V tomto případě neměla vlhkost vliv na elastickou složku modulu pružnosti při stárnutí. Naopak při teplotě stárnutí  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  elastická část modulu pružnosti klesá v závislosti na čase stárnutí. V časech stárnutí 216 a 336 hodin se elastická složka dostala téměř až na poloviční hodnotu v porovnání s originálním vzorkem. Vzorek ztrácí elastické vlastnosti (tuhne) a je více náchylnější na mechanické porušení.



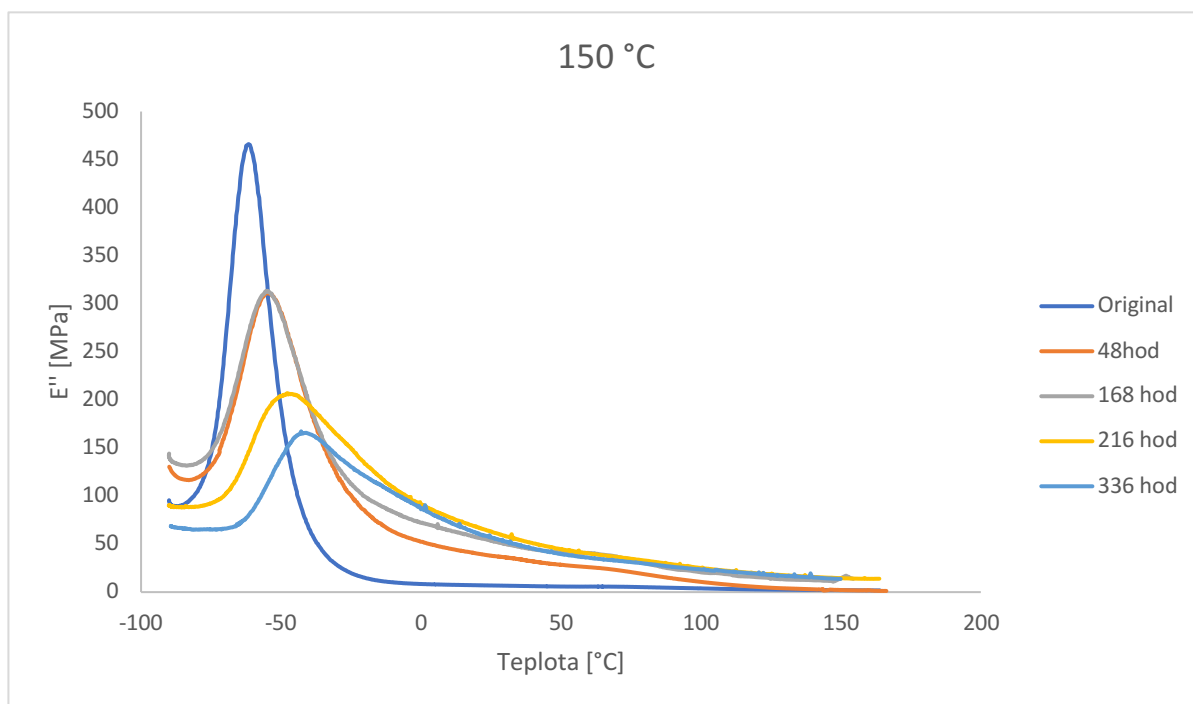
**Obrázek 13.** Naměřené hodnoty viskózní složky při konstantní teplotě  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  s různou délkou doby stárnutí



**Obrázek 14.** Naměřené hodnoty viskózní složky při konstantní teplotě 85 °C / 85 % vlhkosti s různou délkou doby stárnutí

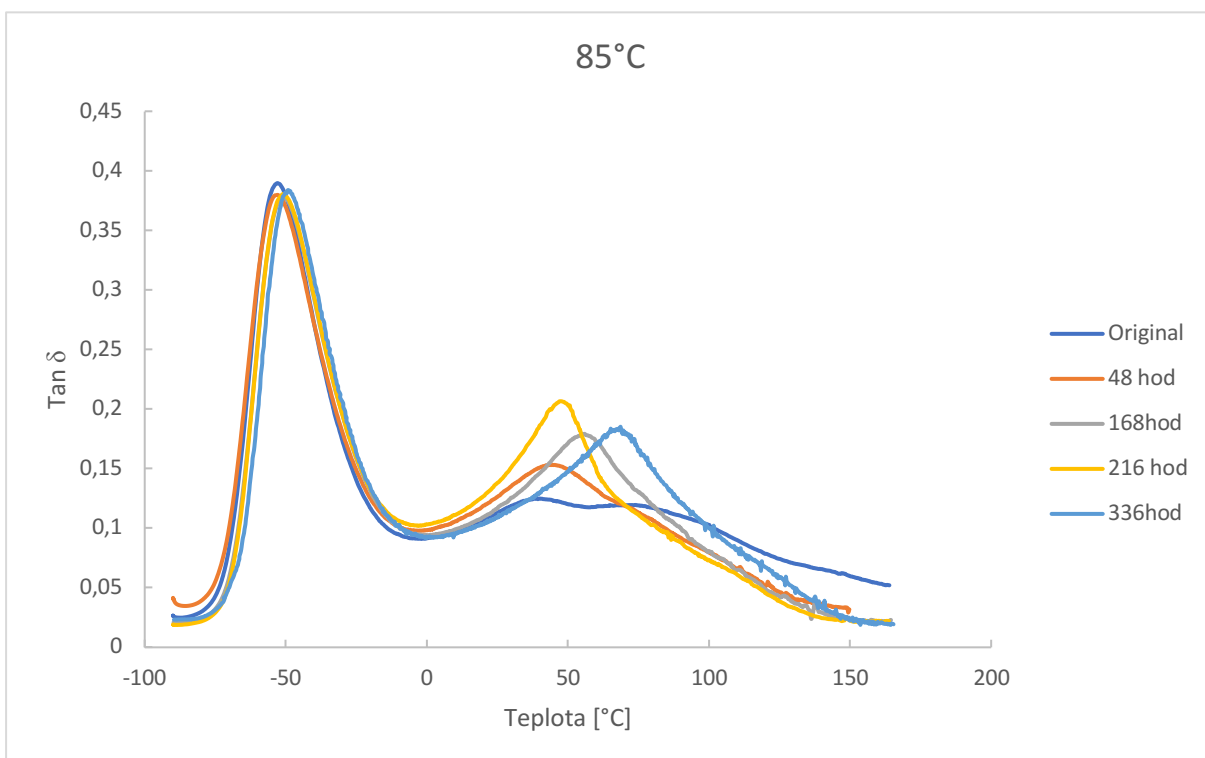


**Obrázek 15.** Naměřené hodnoty viskózní složky při konstantní teplotě 125 °C s různou délkou doby stárnutí

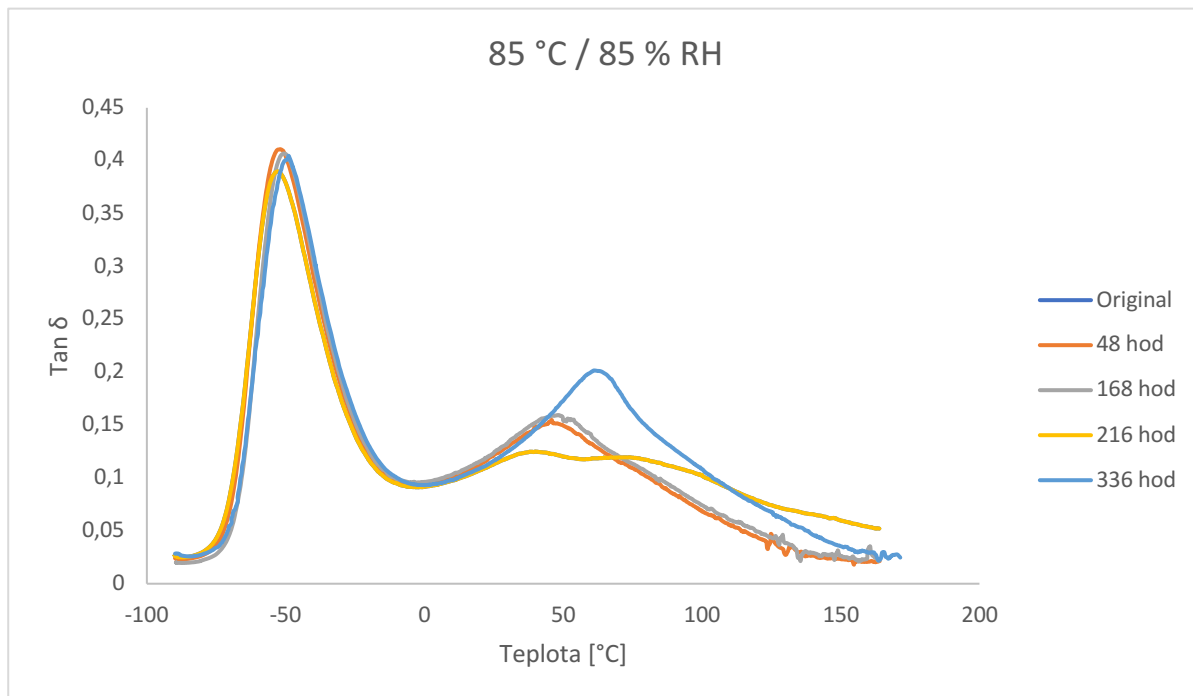


**Obrázek 16.** Naměřené hodnoty viskózní složky při konstantní teplotě 150 °C s různou délkou doby stárnutí

U stárnutí při konstantní teplotě 85 °C nedochází ke zjevným úbytkům viskózní složky modulu pružnosti. Tudiž nedochází ke změnám viskózně-elastických vlastností materiálu v tomto prostředí v závislosti na různé délce stárnutí. Při srovnání grafů stárnutí při konstantní teplotě 85 °C a 85 °C / 85 % vlhkosti nelze vidět téměř žádné větší odlišnosti. Zvýšená vlhkost nemá na viskózní složku modulu pružnosti v tomto případě na stárnutí žádný vliv. Při pohledu na diagramy stárnutí při teplotách 125 °C a 150 °C lze vidět, že v materiálu se zvětšující se dobou stárnutí ubývá viskózní složka. To znamená, že materiál ztrácí schopnost pohlcovat energii a z tohoto důvodu se zvyšují tendence k praskání. Dále se budeme věnovat vývoji křivek  $\tan \delta$  versus teplota v závislosti na době stárnutí. Na obrázku 13 je možno vidět zobrazení naměřených hodnot viskózní složky při konstantní teplotě 85 °C s různou délkou doby stárnutí. Obrázek 14 popisuje tutéž závislost s rozdílem přidání 85 % vlhkosti při stárnutí. Obrázek 15 popisuje naměřené hodnoty viskózní složky při konstantní teplotě 125 °C s různou délkou doby stárnutí. Na obrázek 16 je zobrazena tatáž závislost s rozdílem teploty stárnutí 150 °C.

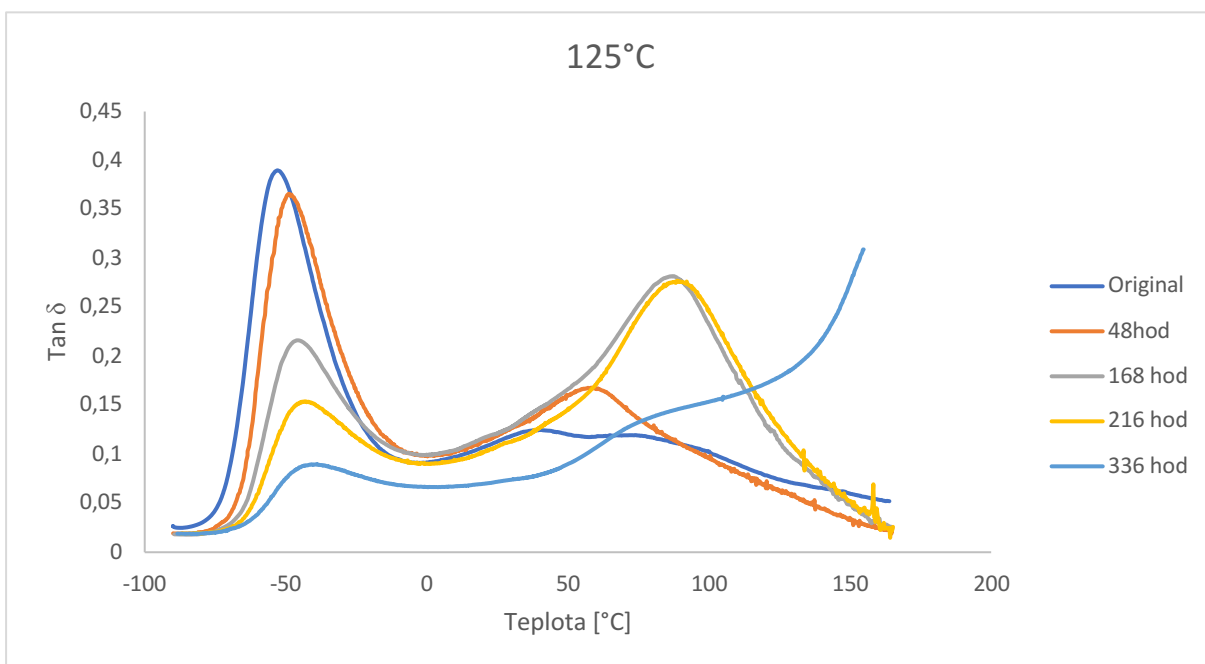


**Obrázek 17.** Naměřené hodnoty  $\tan \delta$  při konstantní teplotě 85 °C s různou délkou doby stárnutí

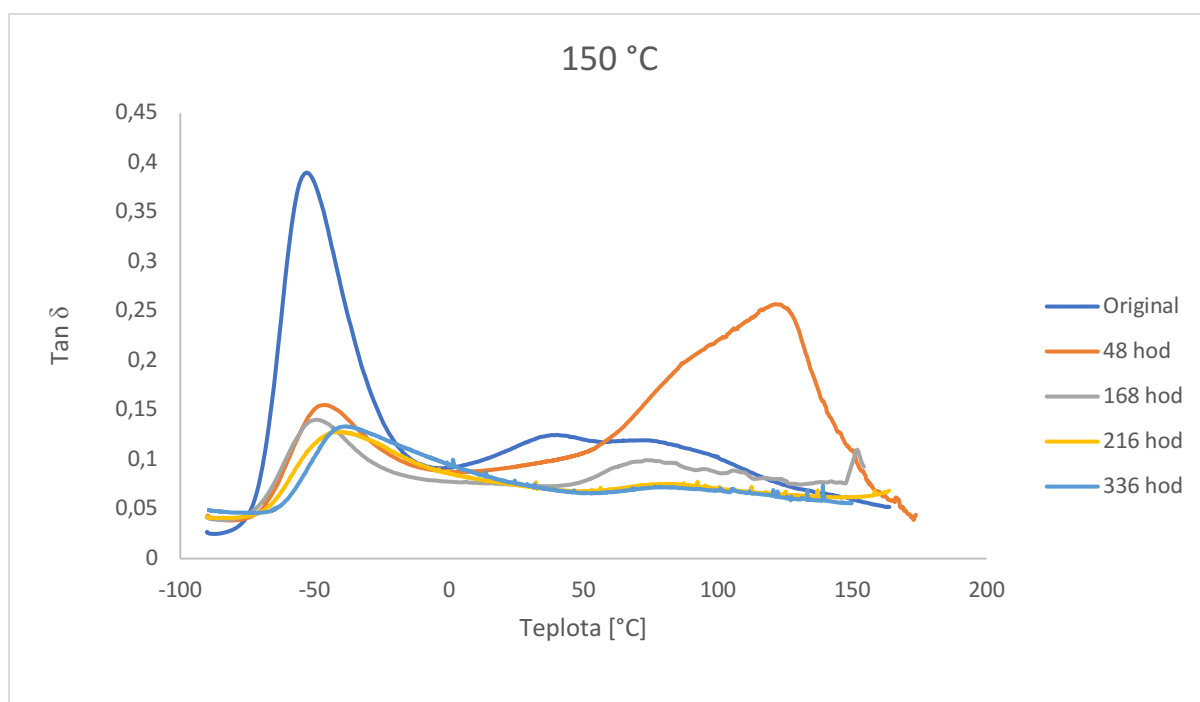


**Obrázek 18.** Naměřené hodnoty  $\tan \delta$  při konstantní teplotě 85 °C / 85 % vlhkosti s různou délkou doby stárnutí





**Obrázek 19.** Naměřené hodnoty  $\tan \delta$  při konstantní teplotě 125 °C s různou délkou doby stárnutí



**Obrázek 20.** Naměřené hodnoty  $\tan \delta$  při konstantní teplotě 150 °C s různou délkou doby stárnutí

Tangens delta je definován, jak již bylo zmíněno, jako podíl viskózní složky  $E''$  a elastické složky  $E'$ , což znamená, že křivky nám udávají poměrné velikosti viskózního a elastického

modulu. Ze srovnání křivek vzniklých při podmínkách degradace  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $85\text{ }^{\circ}\text{C} / 85\text{ \% RH}$  vyplývá, že poměrná velikost viskózní a elastické složky je v rozmezí teplot měření u těchto dvou případů stárnutí téměř totožná. V rozmezí teplot  $-80$  až  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  můžeme pozorovat velký nárůst viskózní složky (materiál se chová spíše jako kapalina, materiál má větší adhezi k povrchu), poté rychle klesá a začne převládat elastická složka modulu pružnosti. Ovšem znovu je nutno zmínit, že vlhkost  $85\text{ \%}$  ani doba stárnutí neměla při stárnutí při  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  téměř žádný vliv na zkoušený materiál. Stárnutí při teplotě  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  značí postupný pokles viskózní složky v závislosti na době stárnutí. Teplota stárnutí  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  už signalizuje značné zdegradování materiálu. Na grafu lze vidět téměř čtvrtinový pokles viskózní složky, což znamená, že se vzorek začíná chovat spíše jako pevná látka (tvrdne). Sekundární vrcholy křivek popisují určitou strukturní změnu v materiálu, kterou lze popsat pomocí infračervené spektroskopie. V této práci ovšem nebude tento problém popsán skrze časové náročnosti experimentu. Disperzi křivek na grafech mohlo způsobit poškození vzorku při měření. Vzorek stárnutý při  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  a 336 hodin byl naměřen dvakrát, aby byly hodnoty potvrzeny (zůstaly totožné). Hodnoty vzorku stárnutého při  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  a 48 hodin byly také naměřeny dvakrát, kvůli vzniklému druhému vrcholu na křivce. Tento vrchol se potvrdil i při druhém měření. Na obrázku 17 jsou zobrazeny naměřené hodnoty  $\tan \delta$  při konstantní teplotě  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  s různou délkou doby stárnutí. Hodnoty  $\tan \delta$  na obrázku 18 se liší pouze přidáním vlhkosti  $85\text{ \%}$  při stárnutí. Obrázek 19 zobrazuje naměřené hodnoty  $\tan \delta$  při konstantní teplotě  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  s různou délkou doby stárnutí. Na obrázku 20 jsou zobrazeny hodnoty  $\tan \delta$  při teplotě stárnutí  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  v závislosti na době stárnutí.

### 5.3.2 Vliv stárnutí na teplotu skelného přechodu

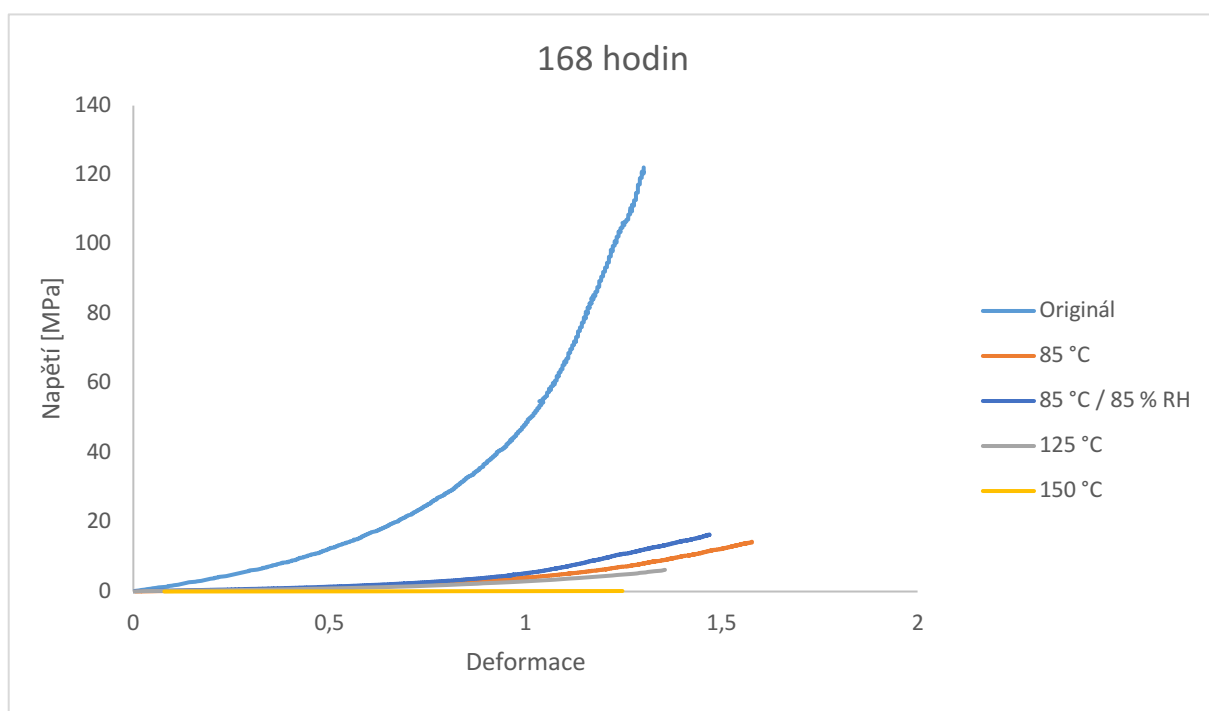
Teploty skelných přechodů jsou uvedeny v tabulce 2 byly vyhodnoceny z křivek  $E'$ ,  $E''$  a  $\tan \delta$ . Na první pohled můžeme registrovat závislost doby stárnutí na klesající teplotu skelného přechodu. Další faktor v tomto případě byla teplota, při které vzorek stárnul. Srovnáním vzorků podstupující teplotu  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $85\text{ }^{\circ}\text{C} / 85\text{ \% vlhkost}$  lze říci, že teploty skelného přechodu zůstávají téměř totožné se zvyšující se dobou stárnutí. Za zmínku stojí porovnání vzorku  $85\text{ }^{\circ}\text{C} / 85\text{ \% RH} / 336\text{ hod}$ , který se od vzorku  $85\text{ }^{\circ}\text{C} / 336\text{ hod}$  liší o 3 stupně. Teplota  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  už značí výraznější pokles teploty skelného přechodu. Teplota skelného přechodu z křivky  $E'$  vzorku  $125\text{ }^{\circ}\text{C} / 336\text{ hod}$  se od originálu liší téměř o  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Teplota stárnutí  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  už značně ovlivňuje vzorek. Při této teplotě už vzorek degraduje a klesají tak i teploty skelného přechodu. U vzorku  $150\text{ }^{\circ}\text{C} / 336\text{ hod}$  se teplota z křivky  $E'$  liší téměř o  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  oproti originálnímu vzorku.

**Tabulka 2.** Naměřené hodnoty skelných přechodů

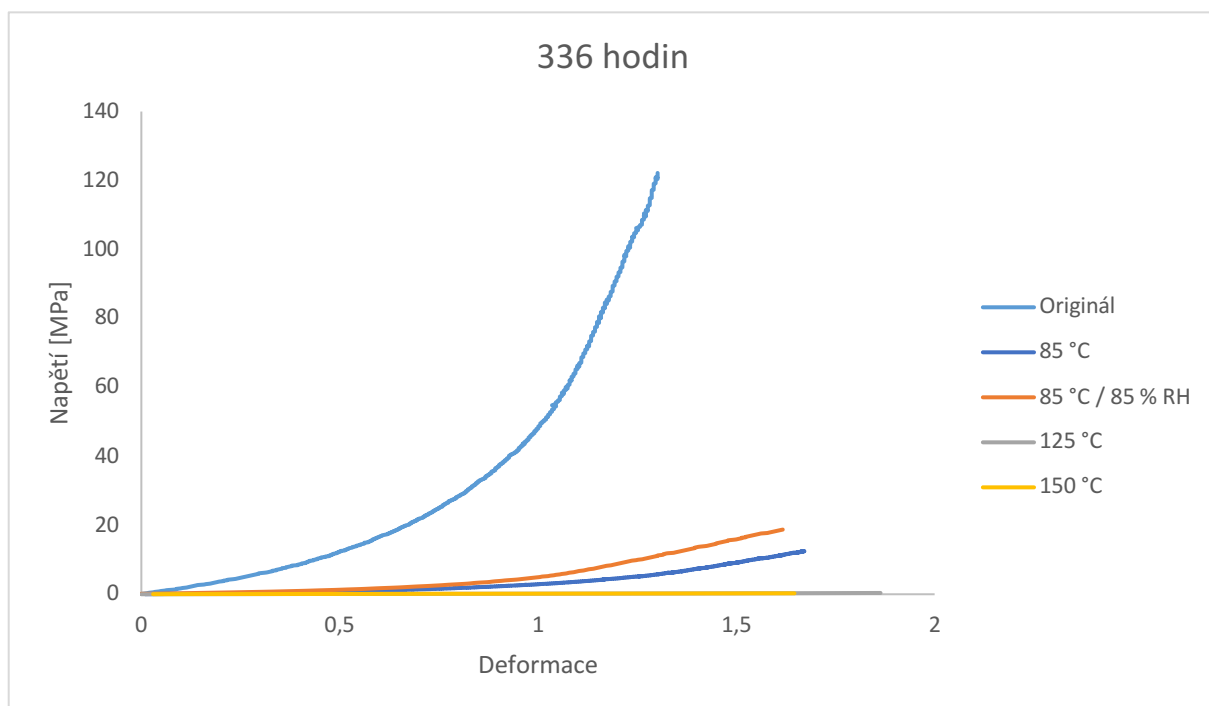
Vzorek	Teplota skelného přechodu [ $^{\circ}\text{C}$ ]		
	$E'$	$E''$	$\tan \delta$
Originál	-71,89	-61,69	-52,44
85 $^{\circ}\text{C}$ / 48 hod	-71,48	-62,07	-53,01
85 $^{\circ}\text{C}$ / 168 hod	-69,41	-59,75	-51,05
85 $^{\circ}\text{C}$ / 216 hod	-69,93	-59,96	-50,96
85 $^{\circ}\text{C}$ / 336 hod	-67,5	-57,66	-49,24
125 $^{\circ}\text{C}$ / 48 hod	-65,8	-57,06	-48,82
125 $^{\circ}\text{C}$ / 168 hod	-65,78	-53,34	-45,58
125 $^{\circ}\text{C}$ / 216 hod	-63,91	-50,53	-43,08
125 $^{\circ}\text{C}$ / 336 hod	-62,72	-46,67	-39,15
150 $^{\circ}\text{C}$ / 48 hod	-66,93	-54,94	-47,41
150 $^{\circ}\text{C}$ / 168 hod	-67,56	-54,93	-49,33
150 $^{\circ}\text{C}$ / 216 hod	-65,16	-47,67	-40,99
150 $^{\circ}\text{C}$ / 336 hod	-53,64	-42,81	-38,59
85 $^{\circ}\text{C}$ / 85 \% RH	-70,79	-61,15	-52,75
85 $^{\circ}\text{C}$ / 85 \% RH	-69,08	-59,29	-50,21
85 $^{\circ}\text{C}$ / 85 \% RH	-68,87	-59,19	-50,91
85 $^{\circ}\text{C}$ / 85 \% RH	-70,38	-61,13	-51,2

### 5.3.3 Vliv stárnutí na mechanické vlastnosti

V této podkapitole budou diskutovány výsledky naměřené na trhačím stroji. Na obrázku 21 jsou zobrazena naměřená data z tahové zkoušky v podobě závislosti napětí na deformaci pro konstantní dobu stárnutí 168 hodin a různé teploty stárnutí. Obrázek 22 popisuje závislosti napětí na deformaci pro konstantní stárnutí 336 hodin a různé teploty stárnutí.



**Obrázek 21.** Napětí-deformační graf pro jednotlivé vzorky



**Obrázek 22.** Napětíově deformační křivky pro jednotlivé vzorky

Stanovené mechanické vlastnosti: maximální síla  $F_m$ , mez pevnosti  $R_m$  a tažnost  $A$  jsou průměrem naměřených hodnot tří vzorků. Hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3. Vzorek *Originál* má relativně velkou tažnost, až 281,4 %, tzn., že vzorek má výborné elastické vlastnosti. Dokáže se při působení síly natáhnout téměř až o 3 své původní délky. Po provedení stárnutí vzorku při teplotě 85°/ 168 hod je hodnota tažnosti velice podobná se vzorkem *Originál*, stejně jako se shodují hodnoty maximální síly a meze pevnosti. U vzorek 85 °C / 336 hod také nepozorujeme příliš velké změny mechanických vlastností oproti již zmíněným vzorkům, jen malý pokles tažnosti, při kterém vzorek již začíná ztrácet své elastické vlastnosti. Co se týče mechanických vlastností u vzorků 85 °C / 85 % RH / 168 hod a 85 °C / 85 % RH / 336 hod, tak znovu zůstávají podobné až na tažnost. Ta se zvýšila téměř u obou vzorků o 100 % a vzorek se stal více elastickým. U vzorku 125 °C / 168 hod již pozorujeme pokles maximální síly i meze pevnosti, vzorek křehne a ztrácí elastické vlastnosti. Pokles tažnosti oproti vzorku *Originál* je až 180 %. Kritické hodnoty již pozorujeme u vzorku 125 °C / 336 hod, kdy pokles tažnosti byl oproti originálnímu vzorku až 270 %. U vzorků 150 °C / 168 hod a 150 °C / 336 hod jsou již hodnoty velmi podobné. Vzorky jsou již natolik zkrěhnuté, že elastické vlastnosti vzorku téměř vymizely. Ovšem mez pevnosti a maximální síla vyvinuta na vzorek zůstává podobná jako u vzorku *Originál*.

**Tabulka 3.** Stanovené mechanické vlastnosti

<b>Vzorek</b>	<b>Síla <math>F_m</math> [N]</b>	<b>Pevnost <math>R_m</math> [MPa]</b>	<b>Tažnost A [%]</b>
Originál	55,3	6,9	281,4
85 °C / 168 hod	62	7,7	281,5
85 °C / 336 hod	64	8	239,3
85 °C / 85 % RH / 168 hod	61,3	7,7	340,5
85 °C / 85 % RH / 336 hod	62,7	7,8	358,4
125 °C / 168 hod	50,7	6,3	109,6
125 °C / 336 hod	73,3	9,2	7,6
150 °C / 168 hod	58	7,2	6,3
150 °C / 336 hod	61	7,5	5,3

## 6 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo analyzovat proces stárnutí na vybraný druh polymerního materiálu polyuretan. Analýza byla provedena pomocí měření viskoelastických vlastností na přístroji DMA a mechanických vlastností na trhačím stroji. Bakalářská práce byla složena z teoretické a praktické části.

Teoretická část byla koncipována v duchu literární rešerše studované problematiky. V první kapitole bylo popsáno obsáhlé téma o obecné charakterizaci polymerů a jejich struktuře, fázových stavech a syntéze. Ve druhé kapitole byl uveden obecný popis polyuretanových materiálů, jejich výroba, chemické či fyzikální vlastnosti a využití těchto materiálů v průmyslu. Poslední kapitola teoretické části se zabývala degradací polymerních materiálů. V kapitole byly vysvětleny degradační problémy, se kterými se polymerní materiály nejčastěji setkávají v průmyslu – povětrnostní vlivy, zvýšená teplota, odolnost vůči záření apod.

Úvod praktické části byl zaměřen především na teoretická východiska dynamicko-mechanické analýzy a tahové zkoušky. V úvodu byl zahrnut i popis přístrojů, na kterých bylo prováděno měření. Další kapitola praktické části se věnovala experimentálnímu měření a vše co je s tím spojeno – popis materiálu, popis experimentu a diskuze výsledků.

V této závěrečné práci byla provedena analýza vzorků polyuretanu, které byly podrobeny teplotám 85, 125, 150 °C a některé z nich i 85 % vlhkosti. Byla provedena izotermická výdrž při daných teplotách po dobu 48, 168, 216, 336 hodin. Následně byly vzorky analyzovány na přístroji DMA a trhačím stroji. Přístroj DMA zaznamenal mírný vzrůst hodnot elastického modulu u vzorků, které byly vystaveny teplotě 125 °C a následný výrazný pokles toho modulu u vzorku 150 °C / 216 hod, což už znamenalo velké zkřehnutí vzorku a téměř žádný elastický modul. U viskózního modulu nebyl pokles zas až tak výrazný. Ale první poklesy tohoto modulu začínaly u vzorků, které byly vystaveny teplotě 125 °C. S každým přibývajícím časem stárnutí při této teplotě se viskózní modul snížil. Na trhačím stroji byly zaznamenány mechanické vlastnosti polyuretanu. U vzorku vystaveného 85 °C / 85 % RH / 168 hod byla zvýšená tažnost oproti vzorku *Originál* o 60 %. Kritické hodnoty tažnosti přicházely u vzorku 125 °C / 168 hod, kde se tažnost snížila téměř o 180 %. U vzorků 125 °C / 336 hod a vzorkům vystaveným teplotě 150 °C se neprojevovala už téměř žádná elasticita

Z analyzovaných vzorků, které byly podrobeny stárnutí, můžeme na závěr uvést, že vlhkost 85 % měla vliv pouze na zvýšení tažnosti. Pro průmyslové využití je polyuretan vhodný k použití do výrobků, které jsou vystavovány do 85 °C a vlhkosti 85 %. Kritické poklesy viskoelastických a mechanických vlastností byly naměřeny u vzorku vystaveném 125 °C a 168 hodinám. Kritická hranice použitelnosti polyuretanového materiálu byla z výsledků stanovena na teplotu 125 °C a maximální výdrži 48 hodin na této teplotě.



## 7 Citovaná literatura

- [1] **Ducháček, V.:** *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011. ISBN: 978-80-7080-788-0.
- [2] **Machek, V., Sodomka, J.:** *Nauka o materiálu 4. část, Polymery a kompozity s polymerní matricí*. Praha : Nakladatelství ČVUT, 2008. ISBN: 978-80-01-03927-4.
- [3] **Ptáček, L. a kolektiv:** *NAUKA O MATERIÁLU II*. Brno : Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2002. ISBN: 80-7204-248-3.
- [4] **Veselý, K.:** *Polymery*. Brno : Česká společnost průmyslové chemie, 1992. ISBN: 80-02-00951-7.
- [5] **Pluhař, J., Koritta, J.:** *Strojírenské materiály*. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1977.
- [6] **POLYMERS** [Online]. [cit. 24.2. 2018]. Dostupné z: <http://sunfh.tripod.com/chem2.htm>.
- [7] **Szycher, M.:** *Szycher's handbook of polyurethanes*. Second Edition. Broken Sound Parkway NW : Taylor and Francis Group, 2012. ISBN: 978-1-4398-6313-8.
- [8] **Randall D., Lee S.:** *The polyurethanes book*. New York: Wiley, 2003.
- [9] **Mleziva, J., Šňupárek, J.:** *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN: 80-85920-72-7.
- [10] **Sharmin, E., Zafar, F.:** *Polyurethane: An Introduction* [Online]. [cit. 3.3. 2018]. InTech, 2012. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/polyurethane/polyurethane-an-introduction>
- [11] **Prisacariu C.:** *Polyurethane Elastomers From Morphology to Mechanical Aspects*. New York: Springer-Verlag, 2011. ISBN: 978-3-7091-0514-6.
- [12] **Menard, K. P.:** *DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS A Practical Introduction*. CRC Press LLC, 1999. ISBN: 0-8493-8688-8.
- [13] **Košťal, P. a kolektiv:** *Materiálová diagnostika I*. Ostrava: VŠB – TUO, 2011. ISBN: 978-80-248-2520-5.
- [14] *Dynamic Mechanical Analysis* [Online]. [cit. 5.3. 2018]. Dostupné z: [https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74546GDE\\_IntroductionToDMA.pdf](https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74546GDE_IntroductionToDMA.pdf)
- [15] **Ferry J.D.:** *Viscoelastic Properties of Polymers*. Third Edition. New York: Wiley, 1980. ISBN: 978-0-471-04894-7.
- [16] **Brinson H.F., Brinson L.C.:** *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity*. Second Edition. Berlin: Springer-Verlag, 2014. ISBN: 978-1-4899-7485-3.

- [17] **Ward I.M., Sweeney J.:** *Mechanical Properties of Solid Polymers*. Third Edition. New York: John Wiley, 2012. DOI: 10.1002/9781119967125.
- [18] **Kopečný J. a kolektiv:** *Fyzika pro bakaláře*. První vydání. Ostrava: VŠB – TUO, 2006. ISBN: 80-248-1200-2.
- [19] *DMA Q800 SPECIFICATIONS* [Online]. [cit. 15.3. 2018]. Dostupné z:  
[www.tainstruments.com/pdf/brochure/dma.pdf](http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/dma.pdf).
- [20] **Hrubý V.:** *Přehled materiálového inženýrství*. Ostrava: Kovosil, 2010. ISBN: 978-80-903694-5-0.

## 8 Přílohy